



Développement de procédés de gravure de grille métallique W, WN pour les nœuds technologiques sub-45 nm

Thomas Morel

► To cite this version:

Thomas Morel. Développement de procédés de gravure de grille métallique W, WN pour les nœuds technologiques sub-45 nm. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00394368

HAL Id: tel-00394368

<https://theses.hal.science/tel-00394368>

Submitted on 11 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Thomas MOREL

Pour obtenir

Le grade de docteur de l'Université Grenoble I - Joseph Fourier

Ecole Doctorale Electronique Electrotechnique Automatisme et Traitement du Signal
Spécialité Micro et Nano Electronique

Développement de procédés de gravure de grille métallique W, WN pour les nœuds technologiques sub-45 nm

Soutenue le 5 mai 2009

Membres du Jury :

Président :	Pierre RANSON	Professeur, Université d'Orléans
Rapporteurs :	Jean-Paul BOOTH Christophe CARDINAUD	Directeur de recherche CNRS, LPTP, Palaiseau Directeur de recherche CNRS, IMN, Nantes
Examineurs :	Ahmad BSIESY Olivier JOUBERT Sébastien BARNOLA François LEVERD	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble Directeur de recherche CNRS, LTM, Grenoble Ingénieur CEA-LETI Minattec, Grenoble Ingénieur STMicroelectronics, Crolles

Cette thèse a été préparée au Laboratoire Matériaux et Modules Avancées (L2MA) du CEA-LETI Minattec sous l'encadrement de Sébastien BARNOLA, en collaboration avec le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) sous la direction d'Olivier JOUBERT, dans le cadre d'un accord CIFRE avec STMicroelectronics.

Développement de procédés de gravure de grille métallique W, WN pour les nœuds technologiques sub-45 nm

Avec la miniaturisation des composants CMOS, l'utilisation du polysilicium comme matériau de grille est aujourd'hui remise en cause. L'insertion d'une couche métallique entre le diélectrique de grille et le polysilicium est alors indispensable mais nécessite le développement de nouveaux procédés de gravure plasma. L'objectif de ce travail est de développer et caractériser un procédé de gravure plasma pour la gravure des métaux W et WN dans un empilement polysilicium/TiN/W(WN)/high-k (matériau à haute permittivité diélectrique).

La première étape a consisté à analyser les matériaux de départ par XPS et XRR. Nous avons ensuite identifié l'impact de l'intégration de ces métaux sur l'empilement de grille grâce à des observations TEM. Nous avons montré notamment la présence involontaire d'oxygène dans la couche de TiN, dans le cas du nitrure de tungstène. De part les différences en termes de composition chimique, deux stratégies de gravure ont dû être mises au point. Nous proposons une solution en gravant le nitrure de tungstène en Cl_2/O_2 et le tungstène en $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$. Avec ces deux chimies optimisées en mélange gazeux, nous avons réussi à obtenir des profils verticaux dans le nitrure de titane et dans le tungstène ou nitrure de tungstène, avec sélectivité métal/high-k supérieure à 60:1, sans dégrader le polysilicium.

Le deuxième volet de ce travail a consisté à comprendre de manière approfondie les mécanismes de gravure du tungstène et du nitrure de tungstène dans les chimies à base de Cl_2/O_2 . Grâce à la spectrométrie de masse, nous avons étudié la composition des plasmas Cl_2/O_2 pour différentes concentrations d'oxygène. Nous avons montré que les espèces ClO étaient responsables de l'augmentation de la vitesse de gravure des alliages de tungstène. Nous avons également identifié les couches de passivation qui se forment sur les flancs des motifs et sur les parois du réacteur grâce à l'XPS sur échantillon flottant. Nous avons finalement proposé un modèle de gravure du tungstène et du nitrure de tungstène en chimie à base de Cl_2/O_2 .

Mots-clés :

Microélectronique, Intégration, Grille métallique, Alliages de tungstène, Plasma, Gravure, XPS, Spectrométrie de masse



*LTM & CEA-LETI Minattec
17 rue des Martyrs
38054 Grenoble cedex 9, France*

Development of W, WN metal gate etch processes for sub-45 nm technology nodes

With the reduction of CMOS devices dimensions, we have to change the conventional CMOS gate poly-silicon/SiO₂ by inserting a well chosen metal layer between poly-silicon and gate dielectric. Metals proposed here are tungsten and tungsten nitride. However, the integration of tungsten alloy in poly-silicon/TiN/W (WN)/high-k gate stack requires new dry etch approaches. This work focuses on plasma etching of W and WN embedded in metal gate stack.

In a first part, we have characterized both metals by XRR and XPS. Then we have analyzed by TEM both metal bi-layers (TiN/W and TiN/WN) embedded in the metal gate stack. We have shown that in the WN case, the TiN layer, integrated in the metal gate stack, presents a high and undesirable concentration of oxygen. Thus, differences in terms of chemical composition between both metal gate stacks lead to the development of two gate etch strategies. Cl₂/O₂ and Cl₂/O₂/NF₃ are the proposed solutions in this work. Both chemistries lead to a vertical profile in the metal stack, with a selectivity metal/high-k greater than 60:1 and without damaging the polysilicon layer.

In a second part, we have focused on deep understanding of mechanisms during W and WN etching in Cl₂/O₂ based plasmas. More specifically, we have investigated the composition of Cl₂/O₂ plasmas by ion mass spectrometry for different ratio of oxygen concentration. He have shown that ClO species are responsible in the increase of tungsten alloys etch rate. Moreover, thanks to the XPS analyses on floating sample, we have determined the chemical nature of the layers that deposit on feature sidewalls and on the reactor walls during the process. To conclude, we have proposed a model of W and WN etching in Cl₂/O₂ based chemistries.

Key words:

Microelectronics, Integration, Metal gate, Tungsten alloys, Plasma, Etching, XPS, Mass Spectrometry



*LTM & CEA-LETI Minattec
17 rue des Martyrs
38054 Grenoble cedex 9, France*

Remerciements

Afin que vous puissiez consacrer plus de temps à la lecture de ce manuscrit, je vais tenter d'être bref pour remercier les nombreuses personnes qui m'ont aidé à l'accomplissement de cette thèse.

Avant tout, je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie ainsi Jean-Paul Booth et Christophe Cardinaud pour leur travail de rapporteur. Je remercie également Pierre Ranson pour son travail de Président de Jury. Enfin, je remercie Ahmad Bsiesy, François Leverd, Olivier Joubert et Sébastien Barnola pour leur participation au jury.

Je ne remercierai jamais assez Sébastien Barnola de m'avoir guidé et conseillé tout au long de ces trois années. Ce fut sincèrement un grand plaisir de travailler avec toi au quotidien. Je tiens à remercier également Olivier Joubert, mon directeur de thèse, pour ses conseils avisés ainsi que son soutien.

Je remercie aussi toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de mes travaux : STMicroelectronics pour avoir financé ma thèse, les laboratoires L2MA et LTM pour m'avoir accueilli ainsi que tous les membres de ces deux laboratoires, Thierry Billon et Daniel Bensahel pour leur accueil, les personnes en salle blanche pour leur aide (les personnes de caractérisation notamment), les personnes de gravure et je pense plus particulièrement à toute l'équipe 1 et à l'équipe gravure du LTM, Pierre Perreau pour tous les services sur Crolles, tous mes relecteurs et Yves Morand pour les nombreuses interventions constructives sur le manuscrit et lors des présentations.

Ce travail n'aurait pas été possible sans les (nombreux) moments de détente. Je remercie donc les gens avec qui j'ai partagé le café le matin, les discussions, les activités sportives ou bien les soirées. Je pense notamment à : Marie, Mathilde, Sandrine, Sylvie, Véro Carmelo, Christian, Dédé, Pascal, Pierre, Thibaut et Thierry ; la grande famille du jorkyball : Aziz, Bibi, Brice, Clem, Fabien, Fabrice, Fred, Gui, JB, Joël, John, Julien, Laurent et Seb ; tous mes coéquipiers du tournoi de football du CEA et enfin mes coéquipiers du rugby : les Lunatics.

Je remercie affectueusement ma famille et mes amis pour m'avoir sans cesse encouragé. Merci d'avoir passé du temps à m'écouter, me supporter et me conseiller également.

Enfin, je remercie Elodie pour son soutien permanent. Elle a partagé aussi bien mes incertitudes que mes joies et elle a su m'apporter la confiance au quotidien. Je lui dois beaucoup dans l'accomplissement de cette thèse. Merci.

Tables des matières

Introduction générale.....	15
Chapitre 1. Contexte général.....	19
1.1 La microélectronique et ses enjeux.....	19
1.1.1 Généralités.....	19
1.1.2 Le transistor MOS	21
1.1.2.1 Introduction	21
1.1.2.2 Principe de fonctionnement du transistor MOS	21
1.1.2.3 Les grandeurs caractéristiques du transistor MOSFET	23
1.2 Les problématiques liées aux technologies Front-End.....	24
1.2.1 Les limites de fonctionnement du transistor MOS	24
1.2.1.1 Problème lié aux faibles épaisseurs d'oxyde.....	24
1.2.1.2 Déplétion de grille	25
1.2.2 Introduction de nouveaux matériaux.....	26
1.2.2.1 Les isolants à forte permittivité diélectrique (high-k).....	26
1.2.2.2 Les grilles métalliques.....	28
1.3 La gravure par plasma en microélectronique	30
1.3.1 Qu'est-ce qu'un plasma.....	30
1.3.2 Les mécanismes de gravure.....	30
1.3.2.1 La gravure chimique.....	31
1.3.2.2 La gravure physique	31
1.3.2.3 La gravure plasma	32
1.3.3 La gravure de grille	34
1.4 Les challenges de la gravure de grille métallique.....	35
1.4.1 La compatibilité des chimies de gravure du polysilicium et du métal	35
1.4.2 Le contrôle de la sélectivité métal/high-k	37
1.4.3 Le contrôle de la contamination métallique sur les parois	37
1.5 Les objectifs de la thèse.....	39
1.6 Bibliographie du chapitre	40
Chapitre 2. Dispositifs expérimentaux	45
2.1 Les plateformes de gravure	45
2.1.1 La plateforme de gravure 300 mm LAM Versys	45
2.1.2 Les plateformes 200 et 300 mm Applied Materials du LTM.....	48
2.1.2.1 La plateforme 200 mm	48
2.1.2.2 La plateforme 300 mm	50
2.2 Techniques de caractérisation in-situ.....	50
2.2.1 Spectroscopie d'émission optique et interférométrie	50
2.2.1.1 Spectroscopie d'émission optique.....	50
2.2.1.2 Interférométrie.....	51

2.2.2	Actinométrie	53
2.2.3	Spectrométrie de masse	55
2.3	Techniques de caractérisation des matériaux.....	57
2.3.1	Réflectométrie par rayons X	57
2.3.2	Spectroscopie de photoélectrons X	59
2.3.2.1	Spectroscopie XPS résolue en angle	59
2.3.2.2	XPS sur échantillon flottant	60
2.4	Conclusion.....	62
2.5	Bibliographie du chapitre.....	63
 Chapitre 3. Stratégie de gravure de grille poly-Si/TiN/W ou WN		65
3.1	Caractérisation des couches de W et de WN	65
3.1.1	Les conditions de dépôt du W et du WN	66
3.1.1.1	Dépôt du W	66
3.1.1.2	Dépôt du WN	66
3.1.2	Caractérisation des métaux avant gravure.....	67
3.1.2.1	XRR sur W et WN 10 nm et 35 nm	67
3.1.2.2	XPS sur W et WN	68
3.1.3	Caractérisation des matériaux intégrés W et WN	73
3.1.3.1	Les empilements de grille étudiés	73
3.1.3.2	Analyse TEM des couches TiN/W (WN) et poly-Si/TiN/W (WN)	75
3.2	Etat de l'art de la gravure des alliages de tungstène.....	79
3.3	Analyse des plasmas de chimie halogénée pour la gravure des alliages de tungstène	80
3.3.1	Etude des cinétiques de gravure du W et du WN en chimie classique	80
3.3.2	Etude de la sélectivité métal/high-k	84
3.4	Etudes préliminaires de la gravure de grille métallique.....	86
3.4.1	Stratégie de gravure de la grille métallique.....	86
3.4.1.1	Les étapes de gravure de la multicouche.....	87
3.4.1.2	Le choix de la stratégie de gravure.....	88
3.4.2	Limitation des chimies classiques pour la gravure du W et WN	91
3.4.2.1	Gravure de TiN et WN en Cl ₂	91
3.4.2.2	Gravure de TiN et WN en Cl ₂ /NF ₃	93
3.4.2.3	Gravure de TiN et WN en SF ₆ /CH ₂ F ₂	95
3.4.3	Conclusion.....	97
3.5	Développement d'une chimie à base de Cl₂/O₂ pour la gravure de grille poly-Si/TiN/W (WN)/high-k.....	98
3.5.1	Plasma Cl ₂ /O ₂ pour la gravure du W et du WN	98
3.5.1.1	Etude des cinétiques de gravure du W (WN) et sélectivité sur HfO ₂	98
3.5.1.2	Etude des profils de grille.....	100
3.5.2	Plasma Cl ₂ /O ₂ /NF ₃ pour la gravure du W	104
3.5.2.1	Etude des cinétiques de gravure du W et sélectivité sur HfO ₂	104
3.5.2.2	Etude des profils de grille.....	105
3.6	Conclusion.....	108
3.7	Bibliographie du chapitre.....	110

Chapitre 4. Les mécanismes de gravure du W et WN en chimie Cl_2/O_2 115

4.1 Analyse de la composition des plasmas de type Cl_2/O_2 et leur interaction avec le W et le WN.....	115
4.1.1 Analyse XPS sur W et WN après exposition à des plasmas de type Cl_2/O_2 ..	115
4.1.1.1 Analyse de surface du W.....	115
4.1.1.2 Analyse de surface du WN.....	118
4.1.2 Analyses des plasmas Cl_2/O_2 par spectrométrie de masse lors de la gravure du W et WN.....	121
4.1.2.1 Analyse des plasmas Cl_2/O_2 , sans gravure métallique	122
4.1.2.2 Analyse des plasmas Cl_2/O_2 pendant la gravure du W.....	123
4.1.2.3 Analyse des plasmas Cl_2/O_2 pendant la gravure du WN.....	128
4.2 Caractérisation chimique par XPS des couches de passivation générées pendant la gravure du W et WN.....	131
4.2.1 Utilisation de la technique de l'échantillon flottant pour l'analyse des couches de passivation générées sur les flancs de la grille	131
4.2.2 Analyse des couches de passivation dans le cas du W.....	132
4.2.2.1 Etude en Cl_2	132
4.2.2.2 Etude en Cl_2/O_2	133
4.2.2.3 Etude en Cl_2/O_2 + fluor	133
4.2.2.4 Bilan de l'étude sur W.....	133
4.2.3 Analyse des couches de passivation dans le cas du WN.....	134
4.2.3.1 Etude en Cl_2	135
4.2.3.2 Etude en Cl_2/O_2	135
4.2.3.3 Bilan de l'étude sur WN.....	136
4.2.3.4 Conclusion.....	136
4.2.4 Analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur et stratégie de nettoyage associée.....	137
4.2.4.1 Caractérisation du dépôt sur les parois du réacteur par XPS	137
4.2.4.2 Validation de la chimie de nettoyage	138
4.3 Etude de l'impact du procédé de gravure en Cl_2/O_2 sur le diélectrique de grille.....	139
4.3.1 Analyse du diélectrique de grille par XPS après exposition à des plasmas à base de Cl_2/O_2	140
4.3.1.1 Impact des plasmas Cl_2/O_2 sur la consommation de HfO_2	140
4.3.1.2 Impact des plasmas Cl_2/O_2 sur la croissance de l'oxyde interfacial	142
4.3.2 Analyse détaillée des spectres XPS.....	143
4.4 Conclusion.....	147
4.5 Bibliographie du chapitre.....	151

Conclusion générale 153

Chapitre 5. Annexes 157

5.1 A : La gravure plasma dans un réacteur à couplage inductif.....	157
5.1.1 Propriétés des décharges inductives.....	157
5.1.2 La gravure plasma dans un réacteur à couplage inductif	161
5.1.3 Processus collisionnels en phase gazeuse	162
5.1.3.1 Collisions électron-neutre	163

5.1.3.2 Collisions neutre-neutre ou ion-neutre	164
5.2 B : Les problèmes d'uniformité et les défauts de profils induits pendant la gravure	165
5.2.1 L'uniformité de gravure	165
5.2.1.1 L'uniformité macroscopique	165
5.2.1.2 L'uniformité microscopique.....	166
5.2.2 Les défauts des profils induits par la gravure.....	167
5.3 C : Microscopie électronique.....	168
5.3.1 Microscopie électronique à balayage	168
5.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET ou TEM).....	169
5.4 D : La spectrométrie de photoélectrons X	171
5.4.1 Principe de base.....	171
5.4.2 Dispositif expérimental	172
5.4.3 Interprétation des spectres.....	173
5.4.4 Analyse semi-quantitative des spectres XPS	174
5.5 E : Diagramme d'Ellingham	176
5.6 Bibliographie du chapitre.....	177

Notes préliminaires

Index des principaux sigles et abréviations utilisés :

Back End	Etapes technologiques qui concernent la réalisation des interconnexions
BT	<i>BreakThrough</i> : étape de gravure généralement utilisée pour supprimer l'oxyde natif en surface d'un matériau
CMOS	<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> : dépôt par voie chimique en phase vapeur
DARC	<i>Dielectric Anti Reflective Coating</i> : couche anti-reflet
DRAM	<i>Dynamic Random Access Memory</i>
EFTEM	<i>Energy Filtered TEM</i> : TEM filtré en énergie
EOT	<i>Equivalent Oxide Thickness</i> : épaisseur équivalente d'oxyde
Front End	Etapes technologiques qui concernent la réalisation des dispositifs actifs
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> : source plasma à couplage inductif
ITRS	<i>International Technology Roadmap for Semiconductor</i> : document de référence du secteur de la microélectronique
LPCVD	Low pressure CVD : CVD réalisé sous faible pression
LSR	<i>LAM Spectral Reflectometer</i> : module de réflectométrie spectrale
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MOCVD	<i>Metal Organic CVD</i> : CVD réalisé avec des précurseurs métal-organiques
OES	<i>Optical Emission Spectroscopy</i> : spectroscopie d'émission optique
PECVD	<i>Plasma Enhanced CVD</i> : technique de dépôt CVD assisté par plasma
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> : dépôt par pulvérisation physique de cibles
RTCVD	<i>Rapid Thermal CVD</i> : CVD réalisé avec des rampes de températures élevées
sccm	<i>Standard Cubic Centimeter per Minute</i> : unité de mesure du débit d'un gaz
TCP	<i>Transformer Coupled Plasma</i> : source plasma à couplage inductif
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> : Microscopie électronique en transmission
u.a.	Unité arbitraire
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> : spectroscopie de photoélectrons X
XRR	<i>X-Ray Reflectometry</i> : Réflectométrie par rayons X

Unités utilisées

Trois exceptions notables à l'usage du système international d'unités sont faites tout au long de ce manuscrit pour des raisons pratiques :

- ☞ Les pressions mesurées dans les réacteurs à plasma sont indiquées en milli - Torr (mTorr). Elles peuvent être converties en Pascal selon : $1 \text{ mTorr} = 0,13329 \text{ Pa}$.
- ☞ L'énergie des particules est exprimée en électronvolt (eV) ; $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.
- ☞ Les masses des atomes, ions et molécules sont données en unités de masses atomiques (u.m.a.) ; $1 \text{ u.m.a.} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Introduction générale

Téléphones mobiles, appareils photos numériques, ordinateurs, cartes bancaires, automobiles... : en quelques décennies, les circuits intégrés ou puces ont conquis la plupart de nos objets quotidiens. Cette invasion est sans précédent dans l'histoire des technologies. Elle s'explique par le rythme d'innovation accéléré de l'industrie microélectronique qui n'a cessé de produire des dispositifs plus petits, des circuits intégrés plus puissants et donc plus performants. Dans les années 70, il fallait dépenser le prix d'un appartement pour fabriquer un million de transistors, composants de base d'un circuit intégré. Aujourd'hui, grâce au fort investissement des industriels dans la recherche et le développement, cela représente le prix d'un post-it. Cela étant, pour fournir des composants toujours plus performants, de nouvelles architectures et l'introduction de nouveaux matériaux ont été intégrées dans les composants microélectroniques. Plus particulièrement pour le transistor, le couple conventionnel polysilicium/oxyde de silicium utilisé comme matériau de grille et diélectrique de grille, est remplacé par le couple grille métallique/high-k (diélectrique à haute permittivité).

Une des solutions proposée par le CEA-LETI et STMicroelectronics pour le métal de grille est l'intégration des alliages de tungstène. Le nouvel empilement de grille est ainsi représenté par un empilement polysilicium/métal/high-k avec pour le métal, une bicouche métallique TiN (nitrure de titane)/W ou TiN/WN. La gravure par plasma de la grille devient donc critique puisque la gravure du polysilicium seul est remplacée par la gravure d'un empilement multicouche. Les difficultés liées à la gravure de grille sont donc plus nombreuses car pour chaque couche de la grille, les dimensions et les profils doivent être scrupuleusement contrôlés.

Cette thèse s'intéresse à la gravure des grilles métalliques à base de tungstène (que nous nommerons W) ou nitrure de tungstène (que nous nommerons WN). La gravure des couches polysilicium, TiN et high-k a déjà été étudiée au sein du CEA-LETI. Il ne s'agit donc pas de revoir l'ensemble de la gravure de grille mais de se focaliser principalement sur la gravure du tungstène et du nitrure de tungstène. Dans cet objectif, nous sommes amenés à nous poser plusieurs questions. Tout d'abord, quelles sont les chimies de gravure disponibles pour le tungstène et le nitrure de tungstène ? Puis quelles sont les performances atteintes avec

ces chimies en termes de profil du métal et de sélectivité métal/high-k ? Enfin quels sont les mécanismes de gravure du tungstène et du nitrure de tungstène ? C'est à travers les différents chapitres que nous tenterons de répondre à ces questions.

Le premier chapitre situe cette thèse dans leur contexte technologique, en rappelant les principales notions nécessaires à la compréhension du sujet. En particulier, nous présenterons la microélectronique, nous définirons les principales notions de gravure par plasma et nous exposerons les problématiques liées à l'intégration des métaux dans l'empilement de grille.

Le deuxième chapitre sera consacré au dispositif expérimental. Nous présenterons les différents réacteurs plasma et les techniques de diagnostic du plasma et de caractérisation des matériaux. Il s'agira ensuite de savoir comment optimiser la gravure de ces nouveaux empilements de grille métallique avec l'appui de ces différents outils (Figure 1).

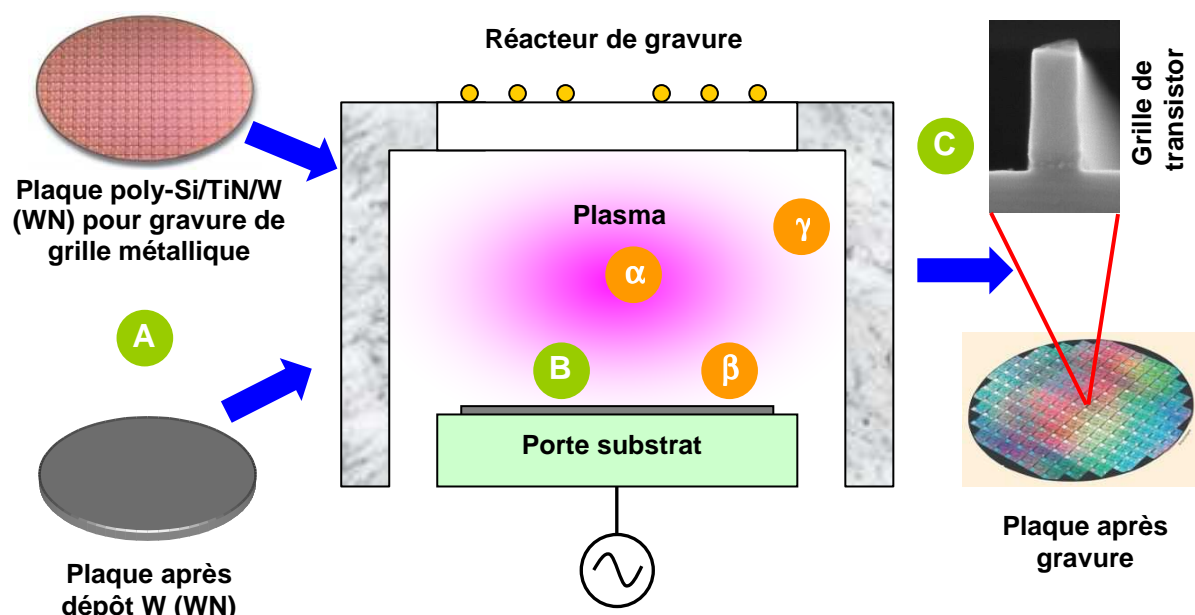


Figure 1 : Processus de développement de gravure de grille métallique

Dans un premier temps, il sera indispensable de caractériser les couches W et WN qui sont intégrées dans les nouveaux empilements de grille des transistors CMOS (Figure-A). Ces matériaux font leur apparition pour la première fois au CEA-LETI dans les étapes de gravure du front-end. Par conséquent, il sera important de connaître la composition chimique des métaux étudiés pour ensuite comprendre les mécanismes de gravure. Le chapitre 3 débutera donc par la caractérisation par **XRR** et **XPS** des couches initiales de W et WN après dépôt. Les observations **TEM** des empilements de grille viendront compléter la caractérisation de ces couches métalliques. Une fois ces couches clairement identifiées, nous étudierons la gravure de ces métaux dans des chimies halogénées (Cl_2 , HBr , CF_4 , NF_3 et SF_6) qui sont les chimies habituellement utilisées pour les procédés de gravure plasma du front-end. La détection de fin d'attaque par **OES** et **LSR** de pleine plaque de W, WN et high-k nous permettra de déduire les vitesses de gravure et les sélectivités métal/high-k (Figure-B). L'étude de la gravure du métal dans les chimies usuelles permettra de poser les bases des mécanismes de gravure des couches W (WN) et de comparer facilement avec les résultats de la littérature. En parallèle, en nous appuyant sur les observations **MEB**, nous suivrons

l'évolution du profil des grilles (Figure-**C**). Enfin, nous verrons comment nous avons pu optimiser les procédés de gravure, en développant une chimie à base de Cl_2/O_2 . Dans le quatrième chapitre, nous exploiterons les outils de diagnostic du plasma et de caractérisation de surface pour une compréhension plus fine des mécanismes de gravure des alliages de tungstène, dans une chimie à base de Cl_2/O_2 . Tout d'abord, la **spectrométrie de masse** nous permettra d'identifier les espèces réactives du plasma et les produits de gravure (Figure- **α**) associés. Nous tenterons ainsi de justifier les évolutions des cinétiques de gravure du W et WN, en fonction du pourcentage d'oxygène dans les plasmas à base de Cl_2/O_2 . Puis, les **analyses XPS** effectuées après gravure partielle ou complète des couches métalliques nous éclaireront sur les interactions plasma/surface (Figure- **β**). Nous étudierons l'impact des chimies à base de Cl_2/O_2 sur la surface du métal et du diélectrique de grille mais également sur les flancs de la grille pour un bon contrôle du profil des motifs. Enfin, la **technique XPS de l'échantillon flottant** nous permettra de comprendre les interactions plasma/parois du réacteur afin d'identifier le dépôt sur les parois de la chambre et de valider le procédé de nettoyage associé (Figure- **γ**).

Cette thèse financée par la société STMicroelectronics a été réalisée sur le site du CEA-LETI, au Laboratoire des Matériaux et des Modules Avancées (L2MA) et en collaboration avec le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM-CNRS).

Chapitre 1. Contexte général

1.1 La microélectronique et ses enjeux

1.1.1 Généralités

Tel que son nom le suggère, la microélectronique s'intéresse à l'étude et à la fabrication de composants électroniques à l'échelle microscopique.

Tous les composants électroniques discrets : les transistors, les condensateurs, les inductances, les résistances, les diodes et, bien sûr, les isolants et les conducteurs, ont leur équivalent en microélectronique. Ils sont connectés entre eux pour définir des circuits intégrés qui accomplissent ainsi des fonctions. Ces fonctions peuvent être des fonctions logiques simples, des fonctions de mémoire ou des fonctions beaucoup plus complexes telles que celles présentes dans les microprocesseurs utilisés dans les ordinateurs.

C'est en 1958, chez Texas Instruments, que Jack Kilby inventa le premier circuit intégré (Figure 1-1-a) qui comprenait à cette époque 5 composants sur le même substrat¹. Cette invention lui valut le Prix Nobel de physique en 2000. Ensuite, l'année 1971 verra le premier microprocesseur d'Intel² (2250 transistors) et les premières mémoires (Figure 1-1-b). Depuis, la complexité des circuits n'a cessé de croître exponentiellement grâce à la miniaturisation des composants.

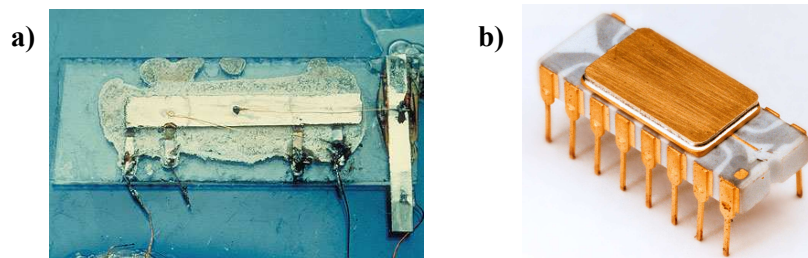


Figure 1-1 : a) Premier circuit intégré (1958) et b) premier microprocesseur Intel 4004 (1971)

En effet, l'objectif des technologues est de chercher à miniaturiser les composants. La réalisation de circuits intégrés de plus en plus petits permet à la fois de réduire les coûts de production mais également d'augmenter les performances des dispositifs, notamment en termes de vitesse et de complexité. Gordon Moore, co-fondateur d'Intel, a publié pour la première fois en 1965 un article dans lequel il prévoit le doublement annuel des performances des circuits intégrés (mémoires et processeurs)³. La loi de Moore a encouragé les chercheurs à anticiper sur la croissance des performances et à concevoir des systèmes utilisant une puissance très supérieure à celle disponible lors de leurs recherches. Elle a ainsi suscité une forte accélération de l'innovation. Cependant, en 1975, Moore a revu son estimation : le doublement aurait lieu tous les 18 mois et non tous les ans, ce qui correspond tout de même à une croissance très rapide. Cette croissance exponentielle du nombre de composants par unité de surface dictée par la loi de Moore n'a pour l'instant jamais été mise à défaut (Figure 1-2). Elle devrait en principe continuer jusqu'en 2015 environ voire 2020, moment où sera atteinte une limite physique⁴. L'industrie devra alors se chercher des méthodes entièrement nouvelles, telles que les transistors multi-grilles⁵ ou l'empilement des transistors en trois dimensions⁶.

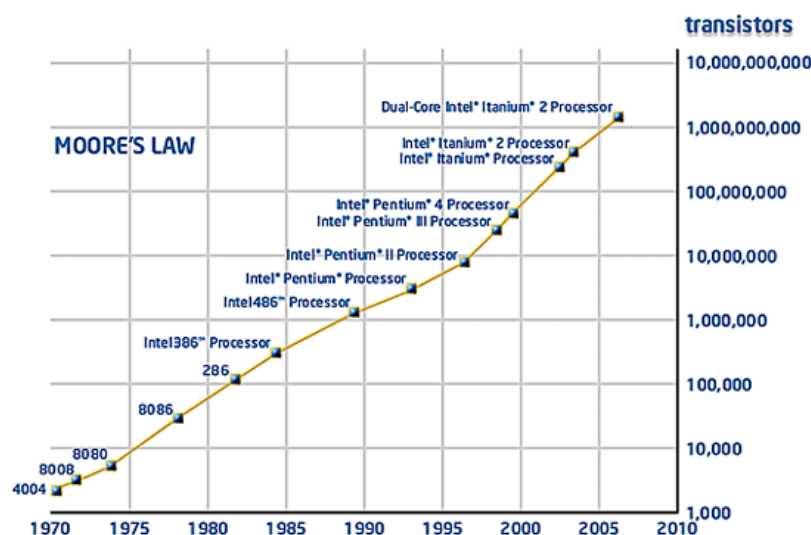


Figure 1-2 : Loi de Moore qui a été suivie par la microélectronique

La loi de Moore se traduit depuis 1997 par une feuille de route ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*)⁷. Rédigée par un consortium international d'entreprises, l'ITRS est le document de référence du secteur microélectronique, mettant en lumière les principales barrières au développement de nouvelles générations de composants (Tableau 1-1). Les acteurs de la microélectronique parlent souvent de nœuds technologiques pour qualifier les générations technologiques. Il s'agit en fait d'une unité de mesure qui caractérise le demi-pas d'une cellule DRAM (« *Dynamic Random Access Memory* ») : plus petit dispositif d'un circuit intégré.

Year of Production	2005	2006	2007	2008	2009	2010
DRAM ½ Pitch (nm) (contacted)	80	70	65	57	50	45
MPU (<i>MicroProcessor Unit</i>) Physical Gate Length (nm)	32	28	25	23	20	18
(LOP : <i>Low Operating Power</i>) Physical Gate Length (nm)	45	37	32	28	25	23

Tableau 1-1 : Extrait de l'ITRS 2005 ⁷

Le principal défi de la microélectronique est donc l'intégration de composants fonctionnels de plus en plus petits. Parmi les dispositifs réalisés en microélectronique, le transistor MOS (Métal Oxyde Semiconducteur), composant de base des circuits intégrés, joue un rôle primordial. En effet, pour la réalisation de fonctions logiques, il assume une fonction basique essentielle : laisser passer le courant ou l'interrompre à la demande, à la manière d'un commutateur. Son principe de base s'applique donc directement au traitement du langage binaire dans des circuits logiques.

1.1.2 Le transistor MOS

1.1.2.1 Introduction

L'objectif de ce paragraphe est de décrire très succinctement les principes de fonctionnement du transistor. Ces fondamentaux permettront de mieux comprendre les problématiques développées dans la partie 1.2.

Le tout premier transistor (en germanium) a été réalisé en décembre 1947 aux Laboratoires Bell par les américains John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley (Figure 1-3). Ils recevront d'ailleurs pour leur invention, le prix Nobel de physique en 1956. Toutefois, leur fabrication posait de réels problèmes car la stabilité de l'oxyde n'était pas assurée. Au début des années 60, avec les progrès enregistrés dans le domaine des transistors bipolaires, et en particulier sur la résolution des problèmes d'interface oxyde-semiconducteur, le premier transistor MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) a pu voir le jour.



Figure 1-3 : Premier transistor réalisé en 1947 aux Laboratoires Bell

Aujourd'hui, ce sont les transistors MOS qui composent la plupart des circuits logiques du type CMOS (C pour *Complementary* en anglais) et les microprocesseurs dernières générations de chez Intel (Dual-Core Itanium 2) en comptent près de 1,7 milliards. Nous sommes bien loin des 2250 transistors présents dans le premier microprocesseur Intel créé en 1971 ! S'ils sont autant présents dans les microprocesseurs c'est que le transistor MOS joue un rôle central dans la technologie silicium grâce à sa faible consommation statique, son potentiel de réduction des dimensions et ses bonnes performances en fréquence.

1.1.2.2 Principe de fonctionnement du transistor MOS

Le principe du transistor MOS est comparable à un interrupteur. Son fonctionnement est basé sur la modulation de transport d'une densité de charges le long d'une couche semi-conductrice par le biais d'un champ électrique qui lui est appliqué perpendiculairement. Le champ électrique est géré par une électrode de commande (la grille) à travers une couche

isolante (l'oxyde de grille). Les charges responsables de la conduction sont les électrons dans le cas d'un nMOSFET et les trous dans le cas d'un pMOSFET. Leur transport se fait entre la source qui fournit les porteurs et le drain qui les collecte sous forme de courant. Enfin, dans le MOSFET, il existe deux modes de fonctionnement :

- ↻ « à enrichissement » qui correspond à une conduction par canal d'inversion induit.
- ↻ « à appauvrissement » qui correspond à une conduction par porteurs majoritaires (canal enterré pré-existant physiquement que l'on bloque par désertion).

Nous considérerons par la suite le cas d'un transistor nMOS à enrichissement, où la conduction est assurée par les électrons, porteurs minoritaires du substrat.

Le transistor MOS est constitué de 4 électrodes que sont la grille, la source, le drain et le substrat comme représenté sur la Figure 1-4. Sa longueur de grille est notée L_G et sa largeur W . L'épaisseur de l'oxyde de grille est notée T_{ox} . Les tensions appliquées sont référencées par rapport à la source qui est mise à la masse. Les différences de potentiel entre la source et la grille, le drain et le substrat, sont respectivement V_G , V_D et V_B .

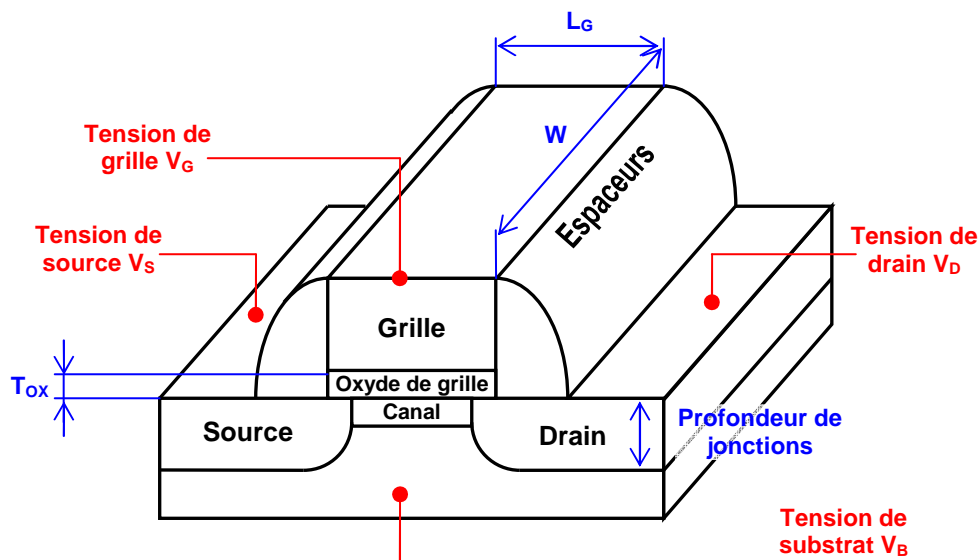


Figure 1-4 : Schéma d'un transistor MOS

Le transistor peut être schématisé comme l'assemblage de trois modules :

- ↻ Le module de grille, constitué de l'électrode de grille qui commande le transistor. Le diélectrique de grille (oxyde de grille dans l'exemple) isole la grille du canal de conduction. Dans une technologie conventionnelle, la grille est en silicium poly cristallin (poly-Si) dopé à dégénérescence (n^+ pour les nMOS et p^+ pour les pMOS).

- ↻ Le module du canal est constitué de la zone du substrat, située sous la grille, dans laquelle va se faire la conduction. Cette zone est dopée p pour un nMOS et n pour un pMOS dans le cas du fonctionnement à enrichissement. Le canal de conduction se situe à l'interface avec l'oxyde de grille.

- ↻ Les modules des jonctions sont constitués des zones source/substrat et drain/substrat. Les zones source et drain sont aussi dopées à dégénérescence (n^+ pour les nMOS, p^+ pour les pMOS) et forment une jonction NP avec le substrat.

Les espaceurs, situés de chaque côté de la grille, permettent d'autoaligner la grille et les source/drain.

1.1.2.3 Les grandeurs caractéristiques du transistor MOSFET

∞ La tension de seuil V_{th}

La grandeur V_{th} est définie comme étant la tension V_G appliquée pour laquelle une zone de forte inversion apparaît, c'est-à-dire la création du canal de conduction entre le drain et la source. Ainsi, quand on applique une tension de grille inférieure à V_{th} , le transistor est en régime sous le seuil ou bloqué. Quand cette tension est supérieure à V_{th} , le transistor est en régime d'inversion ou passant.

∞ Le courant I_{ON}

Le courant I_{ON} est obtenu en régime de forte inversion, lorsque le courant sature ($V_G \equiv V_D$). Il correspond à l'état passant du MOS c'est-à-dire au passage du courant dans le drain.

∞ Le courant I_{OFF}

Le courant I_{OFF} correspond à l'état dit bloqué du transistor, c'est-à-dire lorsque $V_G=0$, le courant de drain I_{DS} équivaut au courant de fuite I_{OFF} .

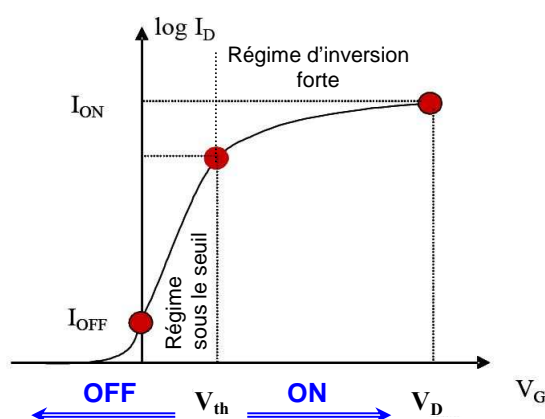


Figure 1-5 : Caractéristique de sortie $I_D(V_G)$ d'un transistor nMOSFET⁸

Pour une description plus détaillée du principe de fonctionnement d'un transistor MOS, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de S.M. Sze⁹ ou à la revue des techniques de l'ingénieur¹⁰.

Depuis plusieurs années, l'ITRS distingue deux types de spécifications. Une pour la technologie haute performance (HP) et l'autre pour la technologie basse consommation (BC ou LOP) (Tableau 1-2).

Type de technologie		2005	2006	2007	2008	2009	2010
Basse consommation (BC)	V_{th} (mV)	288	303	285	274	275	226
	I_{OFF} ($\mu A/\mu m$)	3,0 E-03	3,0 E-03	5,0 E-03	5,0 E-03	5,0 E-03	5,0 E-03
	I_{ON} ($\mu A/\mu m$)	589	607	573	712	775	749
	Fréquence (GHz)	658	752	855	971	1111	1266
Haute performance (HP)	V_{th} (mV)	195	168	165	160	159	151
	I_{OFF} ($\mu A/\mu m$)	0,06	0,15	0,2	0,2	0,22	0,28
	I_{ON} ($\mu A/\mu m$)	1020	1130	1200	1570	1810	2050
	Fréquence (GHz)	1149	1351	1563	1852	2174	2500

Tableau 1-2 : Spécification de l'ITRS 2005, pour le nMOS⁷

La technologie HP concerne principalement les puces MPU. La vitesse de fonctionnement de ces circuits est très rapide (la valeur de la fréquence donnée dans le tableau correspond à la vitesse de commutation dans un nMOS) mais en contrepartie, ils ont une forte consommation en état de veille (I_{OFF} non négligeable). Les applications basse consommation que l'on trouve, par exemple, dans les téléphones portables sont répertoriées en deux catégories. Les composants LOP qui ont une grande vitesse de calcul et qui travaillent à faible puissance et les composants LSTP (*Low STandby Power*) qui offrent un courant de fuite très faible.

Pour suivre les spécifications de l'ITRS, la technologie CMOS se doit, alors qu'elle réduit les dimensions de ses composants, d'offrir des transistors plus performants, et cela en dépit des effets parasites. Cela passe par une augmentation de la vitesse de commutation d'une porte logique, qui est directement liée au courant débité par le transistor (I_{ON}), et une réduction du courant de fuite I_{OFF} . Voilà donc les deux principaux paramètres à optimiser. D'un côté, pour la technologie HP, on cherchera à augmenter I_{ON} alors que la contrainte sur I_{OFF} sera relâchée. De l'autre côté, pour la technologie BC, on tentera de réduire au maximum I_{OFF} .

1.2 Les problématiques liées aux technologies Front-End

La fabrication d'un circuit intégré nécessite de nombreuses étapes qui peuvent être regroupées en deux catégories : les étapes technologiques qui concernent la réalisation des dispositifs actifs (étapes dites de « Front-End ») et celles qui concernent la réalisation des interconnexions entre ces dispositifs afin de réaliser la fonction logique voulue (étapes dites de « Back-End »). Nous nous focalisons ici, sur les problématiques du Front-End, plus précisément celles concernant la grille.

1.2.1 Les limites de fonctionnement du transistor MOS

La génération actuelle de transistors MOS atteint des dimensions caractéristiques de quelques dizaines de nanomètres. Elle impose de nouveaux défis technologiques à relever et dévoile de nouveaux phénomènes qu'on ne peut plus négliger. Dans ce paragraphe, nous allons examiner les contraintes technologiques auxquelles le dispositif MOS est confronté dans la course à la miniaturisation. Sans énumérer la totalité des contraintes pouvant apparaître autour du transistor MOS, nous nous focaliserons sur les contraintes directement liées à la nouvelle structure du transistor MOS étudiée dans cette thèse.

1.2.1.1 Problème lié aux faibles épaisseurs d'oxyde

La réduction de l'épaisseur de l'oxyde de grille permet à la fois de pallier aux effets de canaux courts¹¹ liés à la réduction du canal de grille L_G et d'améliorer le contrôle du canal de conduction. Cependant, pour des épaisseurs inférieures à 2 nm, la couche d'oxyde devient suffisamment fine pour permettre le passage des porteurs par effet tunnel direct^{12,13} (Figure 1-6). Ce passage est à l'origine d'un courant tunnel de grille d'autant plus important que l'épaisseur d'oxyde est faible.

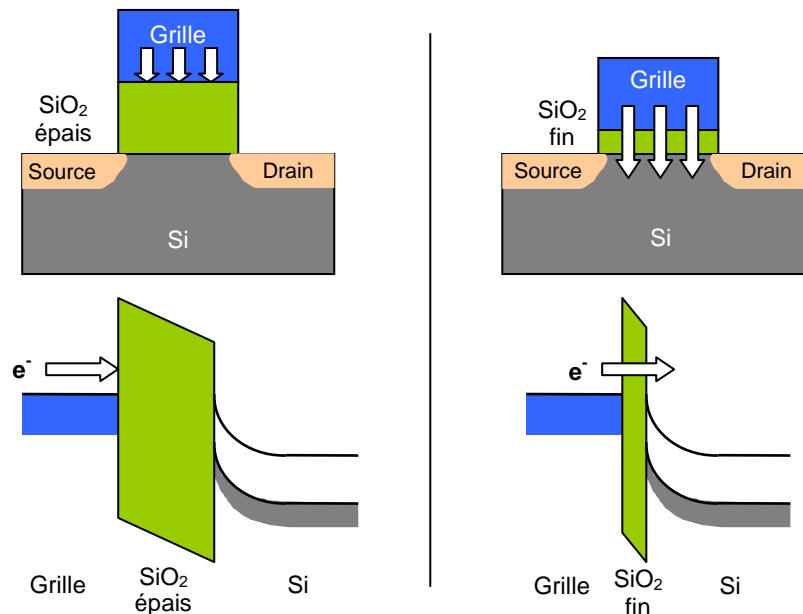


Figure 1-6 : Schéma illustrant l'effet tunnel

L'apparition d'un courant de grille entraîne un accroissement du courant à l'état bloqué et donc de la puissance dissipée. Il perturbe aussi le bon fonctionnement du transistor à l'état passant puisque les électrons du canal peuvent s'échapper vers la grille par l'intermédiaire de l'oxyde (courant de fuite). Ces effets peuvent être critiques, notamment pour les applications basse consommation qui souffriront d'une augmentation continue de la puissance dissipée. Or le problème du courant tunnel est intrinsèque à l'épaisseur et à la nature du matériau et ne pourra être résolu que par l'intégration de matériaux à forte permittivité diélectrique (cf. 1.2.2.1). Ces matériaux permettent d'augmenter la valeur de la capacité du diélectrique C_{ox} sans diminuer l'épaisseur du diélectrique, évitant ainsi les fuites par effet tunnel.

1.2.1.2 Déplétion de grille

La déplétion de grille^{14,15} correspond à la zone désertée de charges dans le polysilicium de grille le long de l'interface avec l'oxyde. Il se crée une capacité parasite dans la grille qui diminue la capacité totale de la structure MOS (Figure 1-7) et augmente l'épaisseur effective d'oxyde¹³. Ceci a pour conséquence directe une diminution du contrôle de la grille sur le potentiel du canal (Figure 1-8) en régime d'inversion.

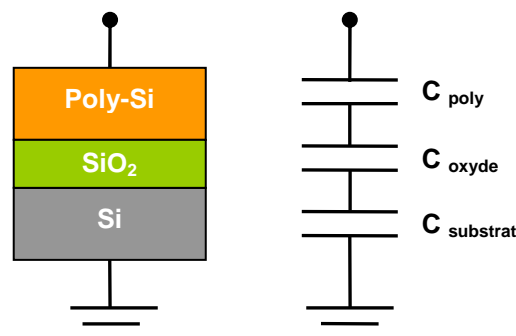


Figure 1-7 : Impact de la désertion du polysilicium sur la capacité totale du dispositif

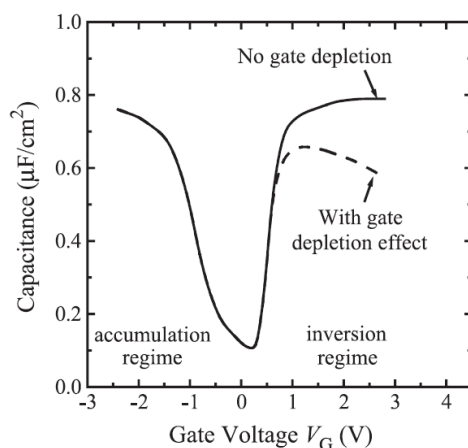


Figure 1-8 : Le phénomène de déplétion de grille fait décroître la capacité de grille en régime d'inversion¹⁶

Pour les oxydes de grille supérieurs à 50 Å d'épaisseur, cet effet est à juste titre négligé. Toutefois, cette zone provoque une chute de potentiel qu'il est nécessaire de considérer pour les oxydes de grille ultramincs puisque la déplétion de grille a un impact d'autant plus fort que l'épaisseur de l'isolant diminue¹⁵ et que la longueur de canal se réduit¹⁷.

La minimisation de la déplétion de grille tient dans l'augmentation de la quantité de dopants dans la grille à l'interface avec l'oxyde. Cependant, pour les grilles pMOS, l'augmentation du dopage en bore induit une diffusion des dopants dans l'oxyde, voire même dans le canal. Pour s'affranchir de cette déplétion de grille, la meilleure solution est l'utilisation d'une électrode métallique.

1.2.2 Introduction de nouveaux matériaux

1.2.2.1 Les isolants à forte permittivité diélectrique (high-k)

Pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 2 nm, la couche d'oxyde devient suffisamment fine pour permettre le passage des porteurs par effet tunnel direct. Ce passage est à l'origine d'un courant tunnel de grille d'autant plus important que l'épaisseur d'oxyde est faible (Figure 1-9).

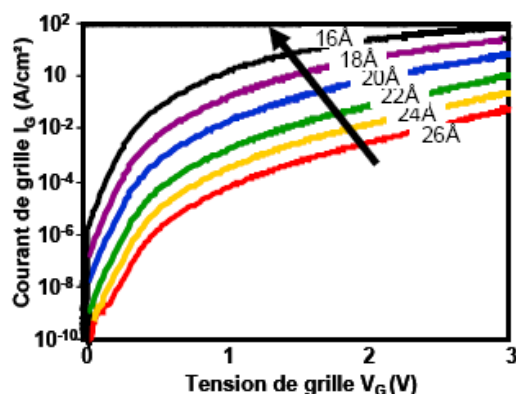


Figure 1-9 : Courant de grille en fonction de la tension de grille. Le courant de fuite augmente avec la diminution de l'épaisseur d'oxyde¹⁸.

La solution la plus pertinente est l'utilisation d'isolants de valeur de permittivité élevée à la place de l'oxyde de grille SiO_2 . Le principe est, pour une constante diélectrique (ou permittivité relative) supérieure, de maintenir constante la capacité d'oxyde C_{ox} par une épaisseur d'isolant $T_{ox_{high-k}}$ plus importante que celle du SiO_2 .

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{\text{SiO}_2} - \epsilon_0}{T_{ox_{\text{SiO}_2}}} = \frac{\epsilon_{high-k} - \epsilon_0}{T_{ox_{high-k}}} \quad \text{Equation 1-1}$$

Avec ϵ_{SiO_2} la constante diélectrique du dioxyde de silicium et ϵ_{high-k} celle du matériau high-k. Prenons comme exemple le cas de HfO_2 dont la constante diélectrique peut atteindre 25, soit 6,4 fois plus grande que celle de l'oxyde ($\epsilon_{\text{SiO}_2}=3,9$). Nous obtiendrons la même capacité de grille pour un oxyde d'épaisseur 10 Å que pour un HfO_2 d'épaisseur 64 Å. Grâce à une épaisseur physique d'isolant plus grande et pour des caractéristiques capacité-tension équivalentes, le courant tunnel sera fortement réduit, ce qui entraînera une augmentation du rapport I_{ON}/I_{OFF} . Les matériaux candidats sont nombreux, le Tableau 1-3 en répertorie quelques uns avec leur constante diélectrique associée.

Matériaux	Constante diélectrique
SiO_2	3,9
Si_3N_4	7
Al_2O_3	9
Y_2O_3	15
La_2O_3	30
Ta_2O_5	26
TiO_2	80
HfO_2	25
ZrO_2	25

Tableau 1-3 : Constante diélectrique de matériaux¹⁹

En pratique, l'intégration du matériau high-k comme oxyde de grille ne peut se faire sans la présence d'un oxyde interfacial afin d'assurer une excellente stabilité du matériau. Dans ce cas, l'oxyde de grille est alors composé de deux matériaux. La capacité totale C_{tot} équivalente de cet empilement tient compte des deux capacités en série C_{high-k} et C_{SiO_2} .

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{high-k}} + \frac{1}{C_{\text{SiO}_2}} \quad \text{Equation 1-2}$$

Ainsi la prise en compte de l'oxyde interfacial tend à réduire la marge de manœuvre sur l'épaisseur physique du matériau high-k autorisée pour répondre aux demandes de l'ITRS concernant l'épaisseur équivalente d'oxyde (EOT pour *Equivalent Oxide Thickness*).

Le choix du matériau high-k pour cette thèse a principalement été dicté par sa disponibilité au CEA-LETI. La compatibilité du HfO_2 avec la technologie silicium et l'étude approfondie de ce dernier au sein du CEA-LETI²⁰ ont guidé le choix de ce matériau high-k. Le matériau HfSiO a également été étudié dans la partie sélectivité métal/high-k uniquement.

1.2.2.2 Les grilles métalliques

Le phénomène de déplétion de grille (cf. 1.2.1.2) peut être éliminé par l'utilisation d'une électrode métallique.

Outre le sérieux avantage de s'affranchir de la déplétion de grille²¹, les métaux présentent une résistivité moins élevée que celle du silicium²², réduisant ainsi la constante de temps des lignes de grilles (propriété recherchée en RF).

Enfin, l'utilisation d'une électrode métallique offre la possibilité d'ajuster la tension de seuil des dispositifs. Le contrôle de la tension de seuil V_{th} se fait par le biais de l'ajustement du travail de sortie Φ_M de la grille métallique. On a en effet :

$$V_{th} = \Phi_M - \Phi_S + \Phi_D + \frac{Q_i}{C_{ox}} \quad \text{Equation 1-3}^{23}$$

Avec Φ_S le travail de sortie du matériau de substrat, Φ_D le seuil de conduction de la jonction source-canal, Q_i la charge des ions implantés dans le canal.

Des recherches ont été menées²⁴ pour présenter des métaux avec leur travail de sortie théorique associé (Figure 1-10).

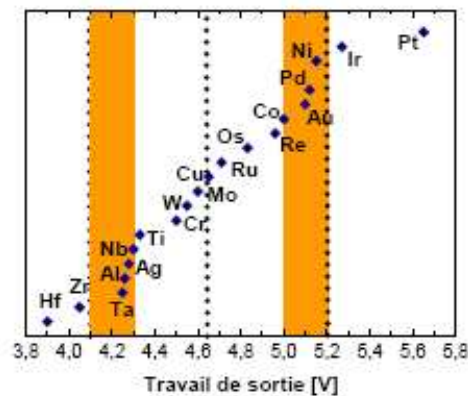


Figure 1-10 : Travaux de sortie théoriques des métaux²⁴

Deux types d'approches sont alors possibles :

☞ L'approche « mid-gap » :

Pour les applications basse consommation (cf. Tableau 1-2), une tension de seuil V_{th} élevée est nécessaire. $\Phi_M - \Phi_S$ étant de signe opposé à V_{th} , on voit aisément qu'un matériau dont le travail de sortie ne fluctue que de $\pm 0,2$ eV autour du milieu du gap du silicium (4,6 eV) entraînerait une diminution en valeur absolue de la différence $\Phi_M - \Phi_S$ et donc une augmentation de V_{th} (en valeur absolue). Pour les applications BC, un seul métal est donc requis pour les transistors nMOS et pMOS et dont le travail de sortie se situe à $\pm 0,2$ V autour du milieu du gap du silicium : c'est l'approche mid-gap.

Le nitrure de titane (**TiN**) est l'électrode métallique de référence et a largement été étudié²⁵. Il a beaucoup été exploité pour une approche mid-gap et présente également l'intérêt d'être stable thermiquement. Nous pouvons également citer un autre candidat très prometteur : le carbure de tantale. Les travaux réalisés par Taylor Jr. *et al.*²⁶ ont montré la réalisation de grilles en polysilicium / carbure de tantale (**TaC**) / high-k pour des applications faible puissance avec de bonnes performances électriques pour les nMOS. Pour pouvoir moduler le travail de sortie de la grille pour l'obtention des pMOS, le polysilicium a, dans ce cas, été fortement dopé en bore. Mais les performances électriques ne sont pas aussi prometteuses que pour le nMOS.

∞ L'approche « grilles duales »

Pour les applications hautes performances sur substrat massif, une tension de seuil faible est nécessaire (cf. Tableau 1-2). Pour satisfaire cette condition, le travail de sortie de la grille doit se situer au niveau des bandes de valence et de conduction du silicium. Deux métaux de type N et P, dont le travail de sortie vaut 4,1-4,3 eV pour le métal N et 5-5,2 eV pour le métal P, doivent alors être co-intégrés : c'est l'approche grilles duales. Plusieurs stratégies sont alors possibles¹⁶ pour intégrer deux métaux bien distincts en termes de travail de sortie.

Zhang *et al.*²⁷ ont présenté une intégration avec deux métaux différents, un alliage de tantale (**TaSiN**) et le ruthénium (**Ru**) respectivement pour les transistors nMOS et pMOS. Q. Lu *et al.*²⁸ ont adopté la même stratégie mais avec les métaux **Ti** pour le nMOS et **Mo** pour le pMOS. Par contre, la gravure simultanée de deux grilles métalliques différentes peut s'avérer très complexe.

Une autre approche consiste à déposer un unique métal et à implanter de l'azote afin de moduler le travail de sortie du métal^{29,30,31}. Les métaux nitrurés tels que le nitrure de molybdène (**MoN**), le nitrure de tantale (**TaN**) et le nitrure de tungstène (**WN**) présentent plusieurs avantages. J. Lu *et al.*²⁹ décrivent les propriétés physiques et électriques de ces grilles métalliques sur HfO₂. Contrairement aux métaux purs, ces alliages métalliques disposent d'une plus grande stabilité thermique. Cependant, le dépôt de ces alliages sur HfO₂ n'est pas trivial. Car pour maintenir des propriétés physiques intéressantes, il faut pouvoir maîtriser le dépôt métallique en limitant les interactions avec le matériau high-k (diffusion du métal, de l'azote...). Par ailleurs, le contrôle du taux d'azote dans le matériau, lors du dépôt, est également un point dur.

Basé sur les travaux effectués par J. Lu *et al.*³¹ relatifs à des électrodes de grille en molybdène et nitrure de molybdène, le CEA-LETI s'est tourné vers l'intégration des alliages de tungstène. Le tungstène est un matériau largement répandu et connu en microélectronique que ce soit pour les métallisations d'interconnexion ou pour les empilements de grille dans les technologies DRAM. L'emploi du **W** et du **WN** pour les pMOS et du **WSi** pour les nMOS simplifierait l'intégration d'électrodes métalliques dans un procédé de fabrication de dispositifs CMOS (comprenant la gravure de la grille). De plus, la technique de dépôt utilisée par le CEA-LETI présente un avantage majeur comme le montre Stéphane Allegret dans sa thèse³². Le dépôt des alliages de tungstène est réalisé par MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Cette technique éviterait de dégrader le diélectrique sous-jacent contrairement à la technique de dépôt par PVD (*Physical Vapor Deposition*).

1.3 La gravure par plasma en microélectronique

1.3.1 Qu'est-ce qu'un plasma

On appelle plasma un milieu gazeux ionisé globalement neutre qui contient des particules chargées (ions et électrons) et des particules neutres qui sont soumises à des interactions collectives. Ce terme plasma a été proposé par Langmuir en 1928³³ pour décrire un gaz composé d'ions et d'électrons et de particules neutres présentant un comportement collectif. Le plasma est connu comme étant le 4^{ème} état de la matière et compose 99% de la matière de l'univers sous une forme plus ou moins dense³⁴. Les aurores polaires sont l'une de ces manifestations de ce plasma (Figure 1-11).



Figure 1-11 : Exemple de plasma (aurore polaire)

Les catégories de plasma se distinguent suivant leur taux de dissociation et surtout leur température :

- ☞ Les plasmas « chauds » ont une température de l'ordre de $5 \cdot 10^7$ K. Ce type de plasma est utilisé par exemple pour la fusion nucléaire.

- ☞ Les plasmas « froids » ont une température inférieure à $5 \cdot 10^4$ K. Pour classer les plasmas froids, on utilise la notion d'Equilibre Thermodynamique Local (ETL). L'ETL est obtenu dans le cas où les températures respectives des ions, des électrons et des neutres sont voisines. Parmi les plasmas froids, on peut donc distinguer deux catégories :

- Les plasmas thermiques (arcs électriques, torches plasma par exemple) en équilibre thermodynamique.
- Les plasmas hors ETL dans lesquels la température électronique (quelques 10^5 K) est nettement supérieure à la température des ions et des neutres (~ 300 K).

Les plasmas utilisés pour la gravure en microélectronique font partie de cette dernière catégorie. L'annexe A rappelle les principales notions sur les plasmas basse pression.

1.3.2 Les mécanismes de gravure

Le procédé de gravure par plasma est l'une des étapes technologiques élémentaires de la fabrication des circuits intégrés à base de silicium. La gravure par voie humide, en raison de son caractère isotrope a été progressivement remplacée par les procédés de gravure assistés par plasma. L'avantage majeur de la gravure plasma est la possibilité d'obtenir, sous certaines conditions, une directionnalité de gravure, aussi appelée anisotropie de gravure, qui se traduit entre autre par des flancs de gravure verticaux dans des structures de petites dimensions.

La gravure par plasma est un procédé très complexe qui implique plusieurs mécanismes élémentaires. Elle est basée sur la synergie entre les ions et les neutres du

plasma. J. Coburn et H. F. Winters ont mis en évidence cette synergie en 1979^{35,36}. Deux types de gravure aux effets complémentaires sont mis en jeu :

- ✧ **La gravure chimique** qui correspond à l'action des espèces neutres.
- ✧ **La gravure physique** qui est régie par le bombardement énergétique et directionnel des ions.

1.3.2.1 La gravure chimique

Elle ne dépend que de l'**interaction entre le matériau à graver et les espèces réactives** générées dans le plasma. Cette réaction de gravure **spontanée** n'est possible que si la réaction est thermodynamiquement réalisable, c'est-à-dire si le bilan énergétique de la réaction de gravure est **exothermique**. Le mécanisme d'une gravure chimique peut se décomposer en quatre étapes élémentaires décrites ci-après (Figure 1-12) et appuyées sur l'exemple de la gravure du silicium par un plasma à base de CF_4 ^{37,38} :

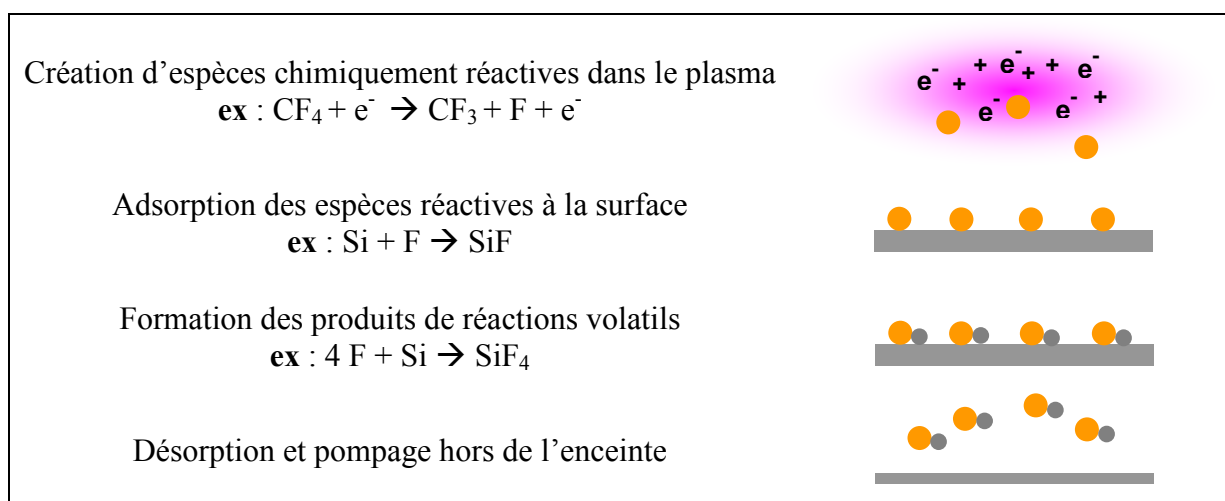


Figure 1-12 : Schéma de principe d'une gravure chimique

Le matériau à graver (Si) est donc consommé par les neutres réactifs du plasma (F), et forme des produits de gravure volatils (SiF_4) qui sont évacués par le pompage. Comme on a enlevé une partie du matériau, celui-ci a été gravé. Il est important que les produits de gravure (SiF_4) soient volatils et stables afin qu'ils puissent rapidement quitter la surface, puis être évacués du milieu par le système de pompage. Le gaz, ou le mélange de gaz, est donc choisi en fonction du matériau à graver, pour que les produits de gravure soient volatils et stables. Par exemple, les chimies à base de fluorocarbones sont utilisées dans la gravure de l'oxyde de silicium, car elles permettent la formation de produits de réactions volatils tels que SiF_2 , SiF_4 , CO et CO_2 ³⁹.

1.3.2.2 La gravure physique

La gravure physique correspond à la pulvérisation du matériau lorsqu'il est bombardé par des ions fortement énergétiques (de l'ordre de la centaine d'électronvolts). Lorsque les ions entrent en collision avec les atomes de la surface, ces derniers peuvent gagner assez d'énergie sous l'impact ionique pour quitter la surface de l'échantillon. Cette gravure est aussi appelée pulvérisation physique par bombardement ionique.

Sigmund⁴⁰ est un des premiers à avoir proposé un modèle pour la pulvérisation. Les ions extraits du plasma et accélérés vers la surface arrivent sur celle-ci avec une certaine

énergie. Lors de l'interaction ion/surface, l'ion est neutralisé. S'il s'agit d'un ion moléculaire, il se fragmente en répartissant son énergie entre ses différents fragments en fonction de leur masse. Par exemple, un ion CF^+ (31 uma puisque C a une masse de 12 uma et F 19 uma) qui atteint la surface avec une énergie de 100 eV se fragmente en un atome C de 39 eV ($100 \times 12/31$) et un atome F de 61 eV ($100 \times 19/31$). Les principaux phénomènes résultant de l'impact d'un ion sur la surface sont généralement classés en fonction de l'énergie de l'espèce incidente E_i :

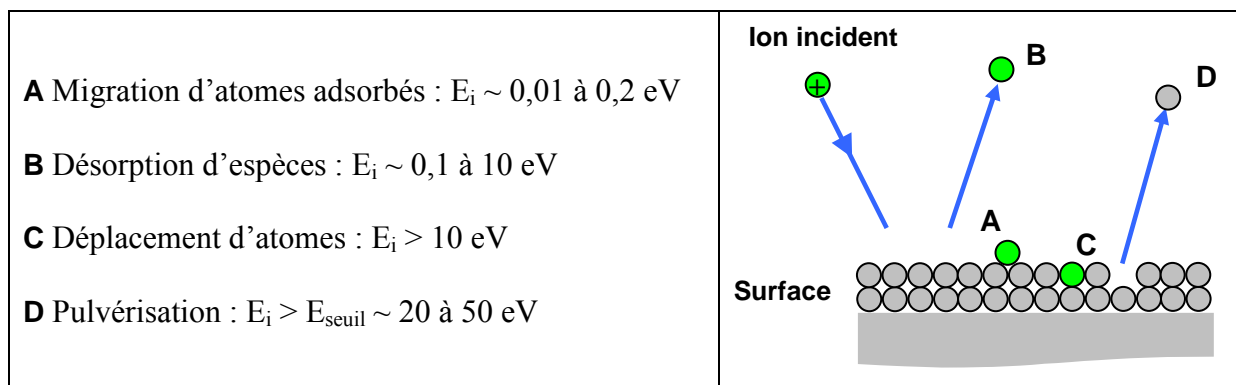


Figure 1-13 : Schéma des différents phénomènes résultant de l'impact ion/surface

Le seul mécanisme conduisant directement à une gravure est donc la pulvérisation, lorsque les ions sont assez énergétiques. Ce processus est défini par un rendement (nombre d'atomes éjectés par ion incident) qui suit théoriquement la relation suivante^{41,42} :

$$Y = A \left(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{\text{seuil}}} \right) \text{ pour } E_i > E_{\text{seuil}} \quad \text{Equation 1-4}$$

Le facteur de proportionnalité A et l'énergie seuil (E_{seuil}) dépendent du matériau, de l'état de la surface, de la masse et de l'angle d'incidence des ions. Il faut cependant noter que les variations sont relativement faibles, et donc que les matériaux sont consommés avec des rendements de pulvérisation très proches. La gravure en plasma de gaz rare (argon par exemple) est un exemple type de gravure physique. Les autres processus induits par les ions cités ci-dessus ne gravent pas directement le matériau. Ils peuvent par contre participer à la gravure par l'action combinée avec une attaque chimique.

1.3.2.3 La gravure plasma

La grande force de la gravure plasma est qu'elle combine les effets des gravures chimique et physique. En combinant ces deux types de gravure, les vitesses obtenues par plasma sont 10 à 30 fois supérieures aux vitesses obtenues par gravure chimique ou physique séparément, d'où l'intérêt d'utiliser les plasmas pour la fabrication des circuits intégrés. La synergie ions (aspect physique du plasma)/neutres (aspects chimique du plasma) se traduit par plusieurs types de mécanismes de gravure :

☞ La gravure chimique assistée par les ions ou gravure chimique réactive.

Ce mécanisme de gravure a été évoqué la première fois par J. Coburn et H.F. Winters³⁶. C'est un processus par lequel les ions accélèrent les cinétiques de gravure des étapes élémentaires de la gravure chimique :

- **adsorption** : le bombardement ionique favorise l'incorporation d'espèces réactives dans la couche de surface.

- **réaction** : en créant des défauts de structures et des liaisons pendantes à la surface, le bombardement ionique augmente la probabilité de réaction des molécules gazeuses incidentes. De plus, l'apport énergétique des ions accroît les réactions chimiques (migration des atomes adsorbés, activation des espèces en surface...).
- **désorption** : le bombardement ionique stimule la désorption des produits de réaction, pulvérise des espèces faiblement liées, et « nettoie » la surface d'espèces inhibitrices de gravure ou précurseur de dépôt.

☞ La pulvérisation activée chimiquement ou gravure ionique réactive

La gravure ionique réactive se situe à mi-chemin entre gravure physique et gravure chimique : les ions, se neutralisant à l'approche de la surface du substrat⁴³ deviennent alors des neutres réactifs hautement énergétiques qui participent directement à la gravure chimique de l'échantillon. Elle ne peut avoir d'importance que si le flux d'ions sur la surface est comparable au flux de neutres, cette situation exige un plasma basse pression (1 à 10 mTorr) haute densité (10^{11} à 10^{12} ions.cm⁻³).

La gravure ionique réactive diffère de la gravure chimique réactive par le fait que les ions deviennent des neutres réactifs. Pour la gravure chimique réactive, les ions apportent seulement de l'énergie par bombardement mais ne réagissent pas avec le matériau gravé.

La gravure anisotrope du matériau est possible car les ions sont accélérés quasi perpendiculairement au substrat. Cependant, la composante latérale de la gravure, due essentiellement à l'aspect chimique, n'est pas négligeable, et peut induire des distorsions dans les profils de gravure. Cette composante latérale de la gravure peut néanmoins être minimisée en jouant sur la chimie du plasma. En effet, en plus des ions et des neutres réactifs, le plasma peut aussi produire des molécules dites inhibitrices qui se déposent sur les flancs des structures en cours de gravure pour former une couche mince de passivation sur les flancs du matériau à graver et ainsi bloquer la gravure latérale, en protégeant le matériau des espèces réactives du plasma.

La passivation (ou le blocage) des flancs, qui permet de limiter la gravure latérale des motifs par les espèces chimiquement réactives du plasma, peut provenir à la fois :

- De l'introduction intentionnelle d'espèces additionnelles dans le mélange gazeux du plasma afin de déposer une barrière protectrice sur les flancs des structures gravées. Par exemple, l'introduction de gaz fluorocarbonés (CF₄, CH₂F₂, CH₃Br...) qui permettent la formation d'un dépôt du type polymère (C_xH_yF_z) est souvent utilisé pour assurer l'anisotropie de gravure des trous de contacts en SiO₂^{44,45,46}.
- Du dépôt de produits de gravure peu volatils par pulvérisation physique du matériau à graver qui viennent se redéposer. Les mécanismes de formation des couches de passivation sur les flancs de la grille de silicium, gravée avec une chimie HBr/Cl₂/O₂ ont fait l'objet de nombreux articles scientifiques^{47,48,49,50,51,52}.

Pour résumer, la gravure plasma présente l'avantage de pouvoir former des profils quasi-verticaux en combinant les effets des gravures physique et chimique. Grâce au bombardement ionique directionnel de la surface et à la formation **contrôlée** d'une couche de passivation sur les flancs des motifs, nous obtenons une gravure dite anisotrope, présentant des flancs de gravure quasiment verticaux. Cette gravure anisotrope permet de transférer parfaitement les motifs (et les dimensions) du masque dans la couche active du dispositif, comme détaillée dans la partie suivante.

1.3.3 La gravure de grille

En microélectronique, la gravure plasma est essentiellement utilisée pour transférer des motifs initialement définis par la lithographie dans les couches actives des dispositifs. La figure suivante schématise le principe de gravure d'une grille conventionnelle poly-Si/SiO₂ avant d'aborder dans la partie 1.4 le cas plus complexe de la grille métallique.

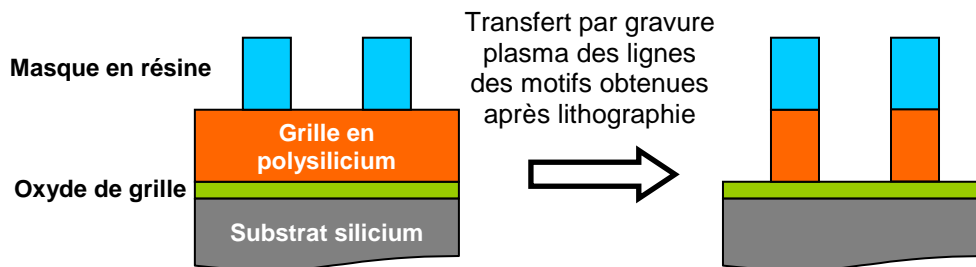


Figure 1-14 : Schéma de principe de la gravure de grille

L'étape de gravure de grille est, avec l'étape de lithographie de la grille qui la précède, l'étape la plus critique en termes de contrôle dimensionnel car elle définit le motif le plus petit du circuit intégré. La gravure plasma doit donc répondre à des exigences très strictes que nous décrivons ci-dessous.

∞ L'anisotropie de gravure

Elle est mesurée par $1 - \frac{V_H}{V_V}$ où V_H est la vitesse de gravure horizontale et V_V la vitesse de gravure verticale. Une anisotropie de gravure parfaite correspond à une vitesse de gravure horizontale nulle et à un profil final de grille vertical. La vitesse de gravure latérale est la résultante de deux composantes : une gravure latérale des flancs des motifs par les neutres du plasma (les ions bombardant très peu les flancs des motifs) et la formation d'une couche de passivation protectrice sur les flancs (cf. 1.3.2.3).

∞ La sélectivité

L'étape de gravure consiste à éliminer une couche sélectivement par rapport à une ou plusieurs autres couches. Dans le cas de la gravure d'une grille en silicium avec un masque résine et avec arrêt sur un oxyde de silicium (Figure 1-14), la sélectivité représente le rapport des vitesses de gravure de deux matériaux différents :

$$S_1 = \frac{V_{\text{silicium}}}{V_{\text{masque}}} \text{ et } S_2 = \frac{V_{\text{silicium}}}{V_{\text{oxyde}}}$$

Une bonne sélectivité est telle que $S \gg 1$. Notamment, une sélectivité très élevée est requise si la couche sous-jacente est très fine.

∞ Le contrôle dimensionnel

La dimension nominale (dimension initialement envisagée, nommée CD) est fixée par l'étape de lithographie. Mais avec la réduction des dispositifs, la lithographie ne peut définir à elle seule les dimensions imposées dans l'industrie. Une étape de procédé de réduction de cote résine^{53,54} est alors nécessaire. L'objectif de la gravure est de transférer aussi fidèlement que

possible cette dimension avec une tolérance maximale de 12%⁷. Cette variation englobe toutes les variations aléatoires dues aux procédés de lithographie, de métrologie et de gravure incluant les variations puce à puce, plaque à plaque et lot à lot. L'écart par rapport à la dimension nominale est appelé *CDbias*. Cette norme industrielle, qui impose un contrôle de la dimension inférieur à 12%, devient un vrai défi dans la réalisation des transistors à grille ultime. En effet, si l'on part d'une dimension nominale de 20 nm, il faut transférer cette dimension à environ $\pm 1,2$ nm près. Le contrôle dimensionnel est un des challenges les plus délicats en gravure grille, car il doit être maintenu constant sur des wafers de 300 mm de diamètre aussi bien pour des motifs isolés que pour des motifs denses.

∞ L'uniformité

La gravure d'une grille nécessite également une bonne uniformité de gravure. C'est-à-dire qu'un même matériau doit être gravé à la même vitesse dans les réseaux denses et les lignes isolées aussi bien sur le bord qu'au centre de la plaque. L'annexe B détaille les différents phénomènes en gravure qui ont un impact sur le contrôle dimensionnel et l'uniformité de gravure.

1.4 Les challenges de la gravure de grille métallique

En plus des contraintes présentées pour la gravure grille, plusieurs challenges viennent s'ajouter lors de la gravure de grille métallique. Ces contraintes sont listées sur le schéma de la Figure 1-15.

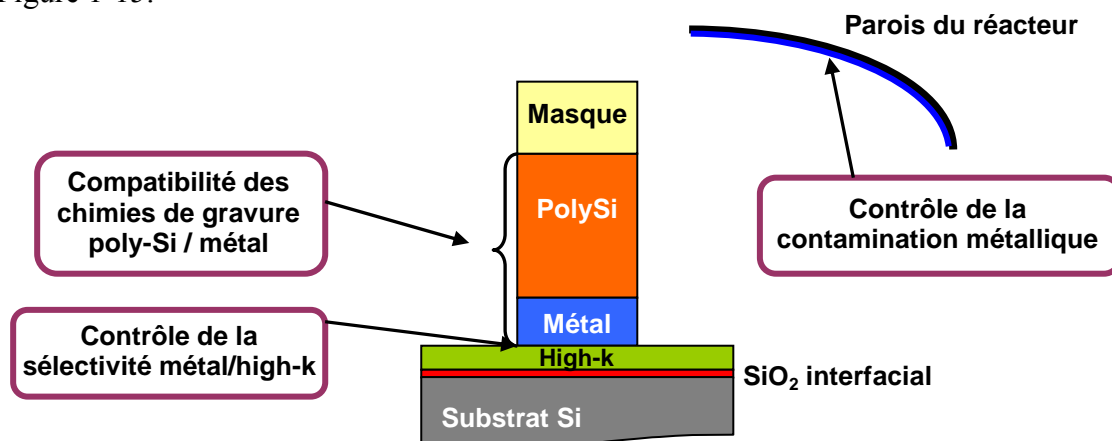


Figure 1-15 : Principales contraintes associées à la gravure de grille métallique

1.4.1 La compatibilité des chimies de gravure du polysilicium et du métal

Contrairement au modèle simplifié de la grille (Figure 1-14), l'introduction d'une couche métallique entre le polysilicium et l'oxyde de grille restreint le choix des chimies de gravure de la grille métallique. En effet, dans un premier temps, il est nécessaire de graver le polysilicium avec une chimie qui n'oxyde pas ou bien qui ne forme pas de produits non volatils en surface du métal qui seraient par la suite impossibles à graver. Dans un deuxième

temps, lors de la gravure du métal, en plus d'être sélectif par rapport au masque et au diélectrique de grille, il est impératif de conserver le profil du polysilicium préalablement défini. La gravure du métal intégré dans ce nouvel empilement n'est pas triviale. La Figure 1-16 montre effectivement que les produits de gravure du silicium sont systématiquement plus volatils que les produits de gravure des métaux comme Ti, W, Mo.

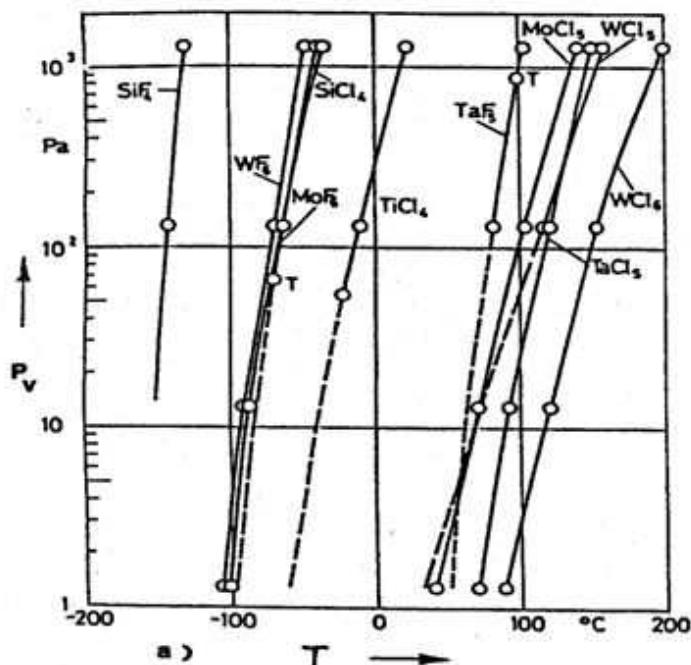


Figure 1-16 : Pression de vapeur des halogénures métalliques⁵⁵

Les chimies agressives employées pour graver les métaux devront donc être adaptées au maintien des profils dans le polysilicium. Réciproquement, la nature de la couche de passivation sur les flancs de la grille après gravure du polysilicium doit être adaptée aux chimies de gravure du métal. Les difficultés de compatibilité des chimies de gravure du polysilicium et du métal sont illustrées sur la Figure 1-17. L'observation MEB présentée ici concerne les premiers essais de gravure du WN réalisés au laboratoire. Dans cet exemple⁵⁶, le polysilicium est gravé en deux étapes. Une première gravure en CF_4 permet de retirer l'oxyde natif en haut du polysilicium. Les $\frac{3}{4}$ du polysilicium restant sont gravés dans une chimie classique $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$. Enfin, TiN est gravé dans une chimie Cl_2/Ar et le WN dans une chimie Cl_2/Ar et fluor.

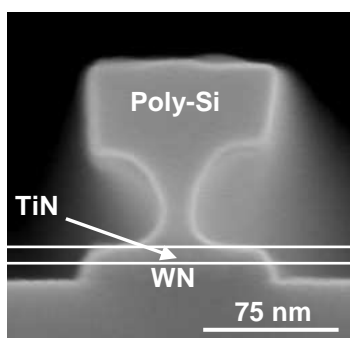


Figure 1-17 : Compatibilité des chimies de gravure du polysilicium et du WN

Pour s'affranchir d'un dépôt épais de produits de gravure peu volatils à base de tungstène sur les parois du réacteur et sur les flancs de la grille, l'ajout de fluor dans un

plasma de Cl_2/Ar , pour la gravure du WN, est utilisée. La Figure 1-17 montre un profil quasi vertical dans la couche métallique. Cependant, la présence de fluor dans la phase gazeuse du plasma provoque une sévère dégradation du profil de gravure du polysilicium. La couche de passivation de type SiO_xBr_y formée après la gravure du polysilicium est complètement supprimée et le silicium est gravé latéralement à cause de la formation de produits de gravure très volatils de type SiF_4 .

1.4.2 Le contrôle de la sélectivité métal/high-k

Avec la constante réduction de l'EOT, la sélectivité métal/high-k devient de plus en plus critique. Par conséquent, il est impératif de contrôler précisément la gravure du métal avec arrêt sélectif sur le matériau high-k pour éviter tout problème de consommation du silicium (« silicon recess » en anglais)^{57,58,59,60}, notamment pendant la gravure du matériau high-k qui suit l'étape de gravure de grille. Nous envisageons d'assurer une surgravure du métal de 100% pour être certain d'éliminer tous les résidus métalliques. De plus, les temps de gravure d'une couche de 10 nm de métal étant de l'ordre de 10 secondes, il s'agira de limiter la gravure du matériau high-k pendant la surgravure de 10 secondes. Il est donc nécessaire d'obtenir une sélectivité métal/high-k $> 10:1$ pour éviter la gravure du matériau high-k de plus de 1 nm. Pour notre étude, nous fixons une marge de manœuvre plus importante afin de prendre en compte les futurs amincissements du diélectrique de grille. La sélectivité métal/high-k alors visée est de 30:1.

Enfin, il est également indispensable d'éviter la croissance de l'oxyde interfacial par diffusion d'espèces contenant de l'oxygène à travers le matériau high-k car l'EOT augmenterait, ce qui conduirait à une dégradation des performances du transistor (Figure 1-18).

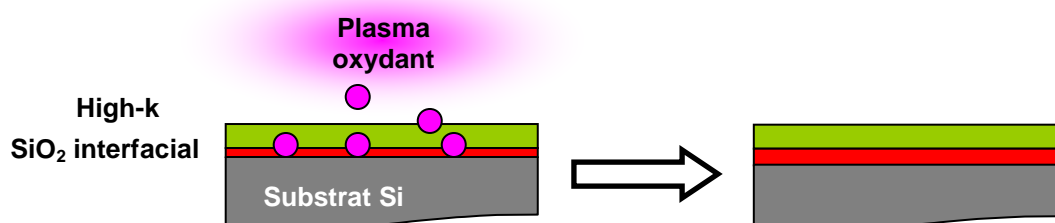


Figure 1-18 : Croissance de l'oxyde interfacial sous l'impact d'un plasma oxydant⁵⁹

1.4.3 Le contrôle de la contamination métallique sur les parois

Dans un plasma basse pression, le rôle des parois du réacteur est fondamental. Les parois constituent en effet une surface de recombinaison pour les radicaux produits par le plasma et de dépôts pour les produits de gravure. La physicochimie du plasma est en grande partie gouvernée par l'ensemble des réactions se produisant sur les parois des réacteurs et en particulier par les dépôts qui se forment sur les parois lors du procédé. Lorsque des espèces peu volatiles se déposent sur les parois des chambres de gravure, les conditions des procédés sont modifiées. Le nettoyage périodique mais néanmoins indispensable des parois du réacteur fait sérieusement chuter le rendement du réacteur mais est impératif pour éviter toute dérive du procédé de gravure (perte d'anisotropie et sélectivité)^{61,62,63} et pour assurer l'uniformité de la gravure plaque à plaque. Il est donc important pour la stabilité du procédé de gravure,

d'adopter la meilleure stratégie de conditionnement et de nettoyage des réacteurs⁶⁴. Cette stratégie est d'autant plus cruciale pour la gravure des métaux, puisqu'ils ont tendance à former des produits de gravure beaucoup moins volatils que les espèces à base de silicium⁶⁵. La Figure 1-16, précédemment introduite, rappelle les pressions de vapeur de différents produits de gravure, en comparaison avec les éléments de gravure à base de silicium. Par ailleurs, pour définir les procédés de nettoyage adéquats, il faut connaître la nature des dépôts se formant sur les parois du réacteur.

Comme nous venons de le voir, aux challenges de la gravure de grille, viennent s'ajouter les contraintes liées à l'insertion d'une couche métallique. Dans cette configuration, la gravure des alliages de tungstène devient délicate et l'ensemble de ces considérations doit être pris en compte pour graver la grille métallique et s'assurer de la reproductibilité du procédé développé.

1.5 Les objectifs de la thèse

Les paragraphes précédents ont mis en évidence les limitations du couple polysilicium/oxyde de silicium pour réaliser les grilles de transistors CMOS. L'introduction des matériaux métalliques (pour la partie conductrice de la grille) et des matériaux à forte permittivité diélectrique (pour l'isolant de grille) permet de limiter les effets parasites des transistors de faibles dimensions. En contre partie, ces matériaux entraînent de nombreuses contraintes dans les étapes de fabrication des composants.

L'étape de gravure de la grille devient délicate puisque la gravure d'un empilement bicouche silicium/métal remplace la gravure du silicium seul. En effet, cette étape est critique car elle ne doit endommager ni le masque ni la couche d'arrêt qui est en l'occurrence un matériau high-k. Le procédé plasma à optimiser doit également assurer une bonne anisotropie de gravure, pour chaque matériau de l'empilement de grille, afin de satisfaire aux dimensions spécifiées par l'ITRS.

Dans ce contexte, nous nous sommes attachés à la gravure des alliages de tungstène comme métaux de grille. Deux métaux sont étudiés pendant cette thèse : **le tungstène (W)** et **le nitrure de tungstène (WN)** qui correspondaient, en début de thèse, aux deux alliages de tungstène les plus matures disponibles au CEA-LETI.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes appuyés sur différents outils pour expliquer certains mécanismes de gravure mis en jeu lors de la gravure du W (WN). Ces outils regroupent entre autres des techniques de caractérisation des plasmas et des matériaux. Le chapitre 2 décrit ces différents outils de diagnostics.

Dans le chapitre 3, nous allons caractériser les matériaux W et WN et évaluer les mécanismes de gravure des alliages de tungstène dans des plasmas halogénés (à base de fluor ou de chlore). Nous verrons, à travers une étude préliminaire, la limitation des chimies halogénées pour la gravure des alliages de tungstène intégrés dans la grille métallique. Cette étude préliminaire nous permettra de dévoiler tous les problèmes d'intégration du métal lors de la gravure de la grille. Nous verrons par la suite comment optimiser le procédé de gravure pour W et WN avec une chimie à base de Cl_2/O_2 .

Enfin, le chapitre 4 est consacré à la compréhension fine des principaux mécanismes qui interviennent au cours de la gravure des alliages de tungstène en chimie à base de Cl_2/O_2 . Nous discuterons entre autres de l'impact de cette chimie sur la cinétique de gravure et le contrôle des profils de grille.

1.6 Bibliographie du chapitre

- ¹ « History of Innovation » http://www.ti.com/corp/docs/company/history/tihistory_subpage1.shtml [page consultée le 28 avril 2008].
- ² F. Faggin, T. Klein, and L. Vadasz, "Insulated gate field effect transistor integrated circuits with silicon gates", *IEEE Transactions on Electron Devices* **16**, 236 (1969).
- ³ G. E. Moore, "Cramming More Components Onto Integrated Circuits," *Electronics* **38**, (1965).
- ⁴ « Loi de Moore », *Wikipédia l'encyclopédie libre*, http://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Moore [page consultée le 28 avril 2008].
- ⁵ H. S. Philip-Wong, "Beyond the conventional transistor," *Solid-State Electronics* **49**, 755 (2005).
- ⁶ Robert Wieland, Detlef Bonfert, Armin Klumpp *et al.*, "3D Integration of CMOS transistors with ICV-SLID technology," *Proceedings of the ninth european workshop on materials for advanced metallization* **82**, 529 (2005).
- ⁷ « ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors », www.public.itrs.net/Links/2005ITRS/Home2005.htm [page consultée le 28 avril 2008].
- ⁸ Olivier Weber, "Etude, fabrication et propriétés de transport de transistors CMOS associant un diélectrique haute permittivité et un canal de conduction haute mobilité", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- ⁹ Simon Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. (Wiley-Interscience, 1981).
- ¹⁰ Thomas Skotnicki, "Transistor MOS et sa technologie de fabrication", *Techniques de l'ingénieur* (2000).
- ¹¹ S. E. Thompson, R. S. Chau, T. Ghani *et al.*, "In search of "Forever," continued transistor scaling one new material at a time", *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* **18**, 26 (2005).
- ¹² D. J. Frank, R. H. Dennard, E. Nowak *et al.*, "Device scaling limits of Si MOSFETs and their application dependencies," *Proceedings of the IEEE* **89**, 259 (2001).
- ¹³ Chenming Hu, presented at the Electron Devices Meeting, 1996 (unpublished).
- ¹⁴ C. Y. Lu, J. M. Sung, H. C. Kirsch *et al.*, "Anomalous C-V characteristics of implanted polyMOS structure in n+/p+ dual-gate CMOS technology," *Electron Device Letters, IEEE* **10**, 192 (1989).
- ¹⁵ Kai Chen, Mansun Chan, Ping Ko *et al.*, "Polysilicon gate depletion effect on IC performance", *Solid-State Electronics* **38**, 1975 (1995).
- ¹⁶ Yee-Chia Yeo, "Metal gate technology for nanoscale transistors--material selection and process integration issues", *Thin Solid Films* **462-463**, 34 (2004).
- ¹⁷ Chang-Hoon Choi, P. R. Chidambaram, R. Khamankar *et al.*, "Gate length dependent polysilicon depletion effects", *Electron Device Letters, IEEE* **23**, 224 (2002).
- ¹⁸ M. Bidaud, F. Arnaud, JL. Autran *et al.*, "Complete re-estimation of the gate leakage current limit for sub-0.12μm technologies (EOT= 1.8-2.8nm)", Solid-State Device Research Conference, 2000. *Proceeding of the 30th European*, 304 (2000).
- ¹⁹ G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, "High-kappa gate dielectrics: Current status and materials properties considerations," *Journal of Applied Physics* **89**, 5243 (2001).
- ²⁰ Karen Dabertrand, "Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : élaboration et caractérisation de films de HfO₂", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, (2006).

- ²¹ Yuan Taur, D. A. Buchanan, Wei Chen *et al.*, "CMOS scaling into the nanometer regime", Proceedings of the IEEE **85**, 486 (1997).
- ²² T. Ushiki, Mo-Chiun Yu, Y. Hirano *et al.*, "Reliable tantalum-gate fully-depleted-SOI MOSFET technology featuring low-temperature processing", IEEE Transactions on Electron Devices **44**, 1467 (1997).
- ²³ Delphine Aime, "Modulation du travail de sortie de grilles métalliques totalement siliciurées pour des dispositifs CMOS déca-nanométriques", Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2007).
- ²⁴ Herbert Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity", Journal of Applied Physics **48**, 4729 (1977).
- ²⁵ Anne Le Gouil, "Etude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement Si/TiN/HfO₂", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, (2006).
- ²⁶ W. J. Taylor, C. Capasso, B. Min *et al.*, presented at the Electron Devices Meeting, 2006. IEDM '06. International, 2006 (unpublished).
- ²⁷ Zhibo Zhang, S. C. Song, Craig Huffman *et al.*, "Integration of Dual Metal Gate CMOS on High-k Dielectrics Utilizing a Metal Wet Etch Process", Electrochemical and Solid-State Letters **8**, G271 (2005).
- ²⁸ Qiang Lu, Yee Yeo, P. Ranade *et al.*, "Dual-metal gate technology for deep-submicron CMOS transistors", presented at the VLSI Technology, 2000. Digest of Technical Papers. 2000 Symposium on, 2000 (unpublished).
- ²⁹ Jiang Lu, Yue Kuo, Somenath Chatterjee *et al.*, "Physical and electrical properties of Ta--N, Mo--N, and W--N electrodes on HfO₂ high-k gate dielectric", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **24**, 349 (2006).
- ³⁰ Vladimir Bliznetsov, Rakesh Kumar, Lakshmi Bera *et al.*, "Development of plasma etching process for sub-50 nm TaN gate", Proceedings of The International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005) Symposium H: Silicon Microelectronics: Processing to Packaging - ICMAT 2005 Symposium H **504**, 140 (2006).
- ³¹ Qiang Lu, R. Lin, P. Ranade *et al.*, "Molybdenum metal gate MOS technology for post-SiO₂ gatedielectrics", presented at the Electron Devices Meeting, 2000. IEDM Technical Digest. International, 2000 (unpublished).
- ³² Stéphane Allegret, "Etude d'électrodes métalliques à base de tungstène, préparées par MOCVD, pour empilement de grille CMOS de technologie sub-65 nm", Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, (2006).
- ³³ Lewi Tonks and Irving Langmuir, "A General Theory of the Plasma of an Arc", Physical Review **34**, 876 (1929).
- ³⁴ « Physique des plasmas », Wikipédia l'encyclopédie libre, http://fr.wikipedia.org/wiki/Physique_des_Plasmas [page consultée le 28 avril 2008].
- ³⁵ J. W. Coburn and Harold Winters, "Plasma etching---A discussion of mechanisms", Journal of Vacuum Science and Technology **16**, 391 (1979).
- ³⁶ J. W. Coburn and Harold Winters, "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry---An important effect in plasma etching", Journal of Applied Physics **50**, 3189 (1979).
- ³⁷ Daniel Flamm, Vincent Donnelly, and John Mucha, "The reaction of fluorine atoms with silicon", Journal of Applied Physics **52**, 3633 (1981).
- ³⁸ Daniel Flamm, "Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas", Pure and Applied Chemistry **62**, 1709 (1990).

-
- ³⁹ Rudolf Heinecke, "Control of relative etch rates of SiO₂ and Si in plasma etching", Solid-State Electronics **18**, 1146 (1975).
- ⁴⁰ Peter Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets", Physical Review **184**, 383 (1969).
- ⁴¹ Noriaki Matsunami, Yasunori Yamamura, Yukikazu Itikawa *et al.*, "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids", Atomic Data and Nuclear Data Tables **31**, 1 (1984).
- ⁴² Christoph Steinbrüchel, "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy", Applied Physics Letters **55**, 1960 (1989).
- ⁴³ Homer Hagstrum, "Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond-Type Semiconductor", Physical Review **122**, 83 (1961).
- ⁴⁴ S. Fang, C. Chiang, D. Fraser *et al.*, presented at the The 42nd national symposium of the American Vacuum Society, Minneapolis, Minnesota (USA), 1996 (unpublished).
- ⁴⁵ M. J. Sowa, M. E. Littau, V. Pohray *et al.*, "Fluorocarbon polymer deposition kinetics in a low-pressure, high-density, inductively coupled plasma reactor", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **18**, 2122 (2000).
- ⁴⁶ Tefm Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph *et al.*, "Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **22**, 53 (2004).
- ⁴⁷ K. V. Guinn, C. C. Cheng, and V. M. Donnelly, "Quantitative chemical topography of polycrystalline Si anisotropically etched in Cl₂/O₂ high density plasmas", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **13**, 214 (1995).
- ⁴⁸ F. H. Bell and O. Joubert, "Polysilicon gate etching in high density plasmas. V. Comparison between quantitative chemical analysis of photoresist and oxide masked polysilicon gates etched in HBr/Cl₂/O₂ plasmas", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **15**, 88 (1997).
- ⁴⁹ L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert, "X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **19**, 420 (2001).
- ⁵⁰ G. S. Oehrlein, J. F. Rembetski, and E. H. Payne, "Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine-based reactive ion etching of silicon trenches", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **8**, 1199 (1990).
- ⁵¹ John Arnold, Herbert Sawin, Manoj Dalvie *et al.*, "Simulation of surface topography evolution during plasma etching by the method of characteristics", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **12**, 620 (1994).
- ⁵² S. Hamaguchi and M. Dalvie, "Microprofile simulations for plasma etching with surface passivation", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **12**, 2745 (1994).
- ⁵³ Chian Sin, Bing Chen, W. L. Loh *et al.*, "Resist trimming in high-density CF₄/O₂ plasmas for sub-0.1 μm device fabrication", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **20**, 1974 (2002).
- ⁵⁴ O. Joubert, E. Pargon, J. Foucher *et al.*, "Nanometer scale linewidth control during etching of polysilicon gates in high-density plasmas", Proceedings of the Symposium and Summer School on: Nano and Giga Challenges in Microelectronics Research and Opportunities in Russia **69**, 350 (2003).
- ⁵⁵ Sorab Ghandhi, *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*, 2nd Edition. (Wiley-Interscience), (1994).

-
- ⁵⁶ S. Barnola, “Update on metal gate etch”, Operation Review STMicroelectronics, Mars 2006.
- ⁵⁷ S. Beckx, M. Demand, S. Locorotondo *et al.*, “Implementation of high-k and metal gate materials for the 45 nm node and beyond: gate patterning development”, 13th Workshop on Dielectrics in Microelectronics **45**, 1007 (2005).
- ⁵⁸ S. A. Vitale and B. A. Smith, “Reduction of silicon recess caused by plasma oxidation during high-density plasma polysilicon gate etching”, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **21**, 2205 (2003).
- ⁵⁹ L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot *et al.*, “Thin gate oxide behavior during plasma patterning of silicon gates”, Applied Physics Letters **75**, 1069 (1999).
- ⁶⁰ L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert, “Sub-0.1 μm gate etch processes: Towards some limitations of the plasma technology?”, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **18**, 156 (2000).
- ⁶¹ Songlin Xu, Zhiwen Sun, Xueyu Qian *et al.*, “Characteristics and mechanism of etch process sensitivity to chamber surface condition”, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **19**, 166 (2001).
- ⁶² Saurabh Ullal, Anna Godfrey, Erik Edelberg *et al.*, “Effect of chamber wall conditions on Cl and Cl₂ concentrations in an inductively coupled plasma reactor”, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **20**, 43 (2002).
- ⁶³ G. Cunge, O. Joubert, and N. Sadeghi, “Enhancement of the recombination rate of Br atoms by CF₄ addition and resist etching in HBr/Cl₂/O₂ plasmas”, Journal of Applied Physics **94**, 6285 (2003).
- ⁶⁴ G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert *et al.*, “New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes”, Plasma Sources Science and Technology **14**, 599 (2005).
- ⁶⁵ Christophe Cardinaud, Marie-Claude Peignon, and Pierre-Yves Tessier, “Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies”, Applied Surface Science **164**, 72 (2000).

Chapitre 2. Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental. Après la présentation des différents réacteurs haute densité employés, nous décrirons les différentes techniques d'analyse du plasma et de caractérisation des matériaux nécessaires pour le développement et l'optimisation des procédés de gravure de grille.

2.1 Les plateformes de gravure

Au cours de cette thèse, différents réacteurs de gravure, appartenant à la salle blanche du CEA-LETI, ont été utilisés. La plateforme 300 mm LAM Versys a été dédiée au développement et à l'optimisation des procédés de gravure. Les plateformes 200 mm et 300 mm du LTM, adaptées pour accueillir de multiples outils de diagnostics, ont servi à la caractérisation des procédés de gravure.

2.1.1 La plateforme de gravure 300 mm LAM Versys

La plateforme LAM Versys est une plateforme de gravure industrielle 300 mm qui est constituée (Figure 2-1) :

- ☞ **De 3 ports de chargement** permettant chacun de charger et de décharger jusqu'à 25 plaques de silicium de 300 mm de diamètre.
- ☞ **D'un bras robotisé** qui permet de récupérer les plaques à graver présentes sur les ports de chargement.
- ☞ **D'un orienteur de plaques** : équipé d'un laser permettant le repérage de l'encoche des plaques de silicium qui définit l'orientation cristalline des plaques. Elles sont ainsi toujours introduites dans les chambres de gravure avec la même orientation.

- **De deux sas de chargements** : les plaques y sont introduites avant d'entrer dans la chambre de transfert. C'est dans ces sas de chargement que les plaques passent de la pression atmosphérique à un vide primaire de l'ordre de 50 mTorr.
- **D'une chambre de transfert** : dans laquelle séjourne brièvement la plaque avant d'être introduite dans la chambre de gravure adéquate.
- **De trois chambres de gravure**. Parmi ces chambres, la première est à couplage inductif, c'est le réacteur 2300 Versys Kiyo. Les deux autres sont à couplage capacitif¹ : les réacteurs 2300 Exelan Flex CFE (pour « Critical Front End » en anglais) et 2300 Exelan Flex 45DD.



Lam Research Corporation

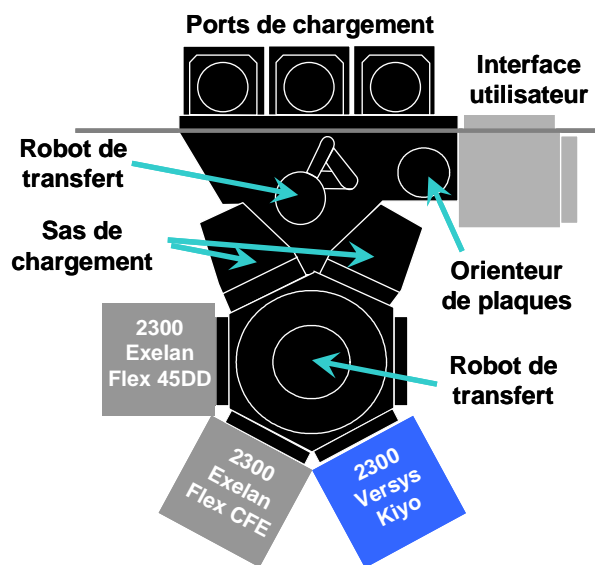


Figure 2-1 : Plateforme de gravure LAM Versys

Le réacteur Kiyo

Le réacteur Kiyo est un réacteur à couplage inductif (ICP pour « *Inductively Coupled Plasma* »). Il est principalement dédié à la gravure du silicium et des matériaux dédiés aux applications « *front-end* » : polysilicium, métaux et matériaux high-k. C'est donc le seul réacteur utilisé sur cette plateforme 300 mm au cours de cette thèse (Figure 2-2).

Le plasma y est créé grâce à une antenne circulaire positionnée sur une fenêtre en quartz et alimentée par un générateur radiofréquence à 13,56 MHz pouvant délivrer une puissance allant de 0 à 1500 W. Le courant RF circulant dans l'antenne induit un champ magnétique à l'intérieur de la chambre dans laquelle est injecté le mélange gazeux. Les oscillations de ce flux magnétique induisent un champ électrique oscillant qui accélère les électrons. Le couple antenne/plasma se comporte donc comme un transformateur (source TCP, T pour *Transformer*), le primaire étant représenté par l'antenne et le secondaire par la boucle de courant RF induite dans le plasma. Les électrons sont ici accélérés par le champ électrique dans une direction parallèle aux parois du réacteur et parcourent une distance importante avant d'être perdus sur une paroi, ce qui permet d'entretenir le plasma à très basse pression (jusqu'à 1 mTorr) et haute densité (typiquement de 10^{11} à 10^{12} ions.cm⁻³). Pour plus de détails sur les sources ICP, le lecteur pourra se référer aux références bibliographiques^{1,2,3,4,5}.

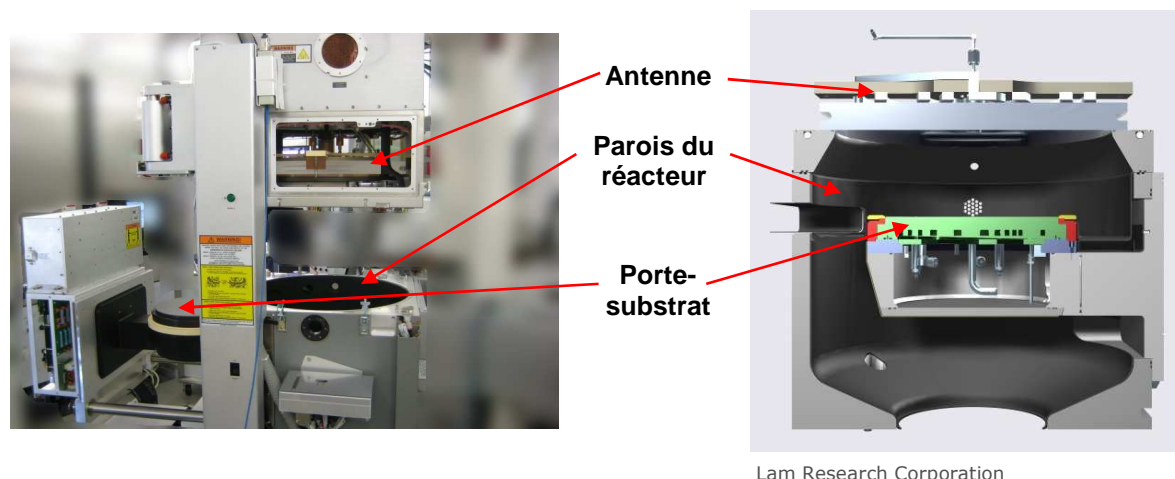


Figure 2-2 : « Vue éclatée » et représentation schématique du réacteur Kiyo

Les parois de la chambre, exposées au plasma, sont recouvertes d'une couche d'oxyde d'Yttrium Y_2O_3 .

La plaque à graver est posée sur une électrode (cathode) couplée capacitivement à un deuxième générateur radiofréquence également à 13,56 MHz. Grâce à un système de boucle d'asservissement⁶, il est possible de contrôler directement la tension RF de polarisation (différence de potentiels moyenne entre le plasma et la surface du substrat). Cet avantage majeur permet de contrôler l'accélération des ions perpendiculairement à la plaque quasi-indépendamment de la puissance appliquée à l'antenne. Cette tension, appelée par la suite « tension de polarisation » peut varier de 0 à 1200 V.

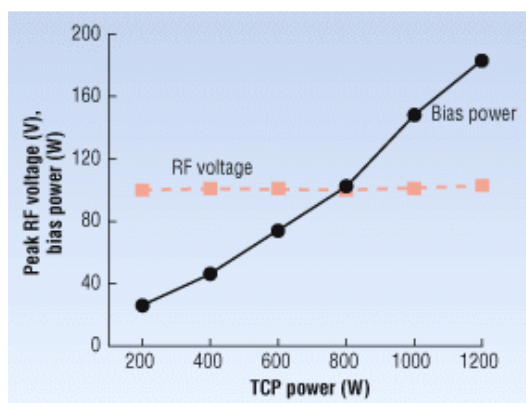


Figure 2-3 : Maintien de la tension de polarisation à 100 V grâce à la boucle d'asservissement pendant la variation de la puissance source⁶

La plaque est maintenue sur la cathode grâce à un porte-substrat à maintien électrostatique (ou ESC pour « *ElectroStatic Chuck* »). La principale particularité de ce porte-substrat est le contrôle possible du profil de température pour ainsi améliorer l'uniformité de gravure bord/centre. Deux consignes en températures différentes entre bord et centre peuvent être appliquées, la gamme de température variant de 40 °C à 80 °C. Le contrôle en température est également assuré par la circulation d'un liquide à température contrôlée dans le porte-substrat et le transfert thermique entre le porte-substrat et l'échantillon est assuré par un flux d'hélium dont la pression est ajustable. Les consignes en températures sont ainsi plus rapidement atteintes.

L'uniformité de gravure peut aussi être améliorée grâce à une double injection des gaz. Quatre configurations sont alors possibles (Figure 2-4) suivant le ratio bord/centre des injections.

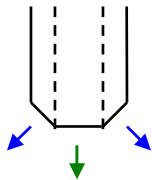
Mode	Bord	Centre	Injecteur des gaz
Center	0 %	100 %	
Less center	25 %	75 %	
Equal	50 %	50 %	
Edge	75 %	25 %	

Figure 2-4 : Modes et schéma de l'injecteur de gaz du réacteur Kiyo

Dans ce réacteur, 16 lignes de gaz permettent d'injecter des gaz avec un flux contrôlé par des débitmètres massiques. Les gaz disponibles sont Cl_2 , BCl_3 , HBr , O_2 , N_2 , CF_4 , CH_2F_2 , SF_6 , NF_3 , He , SiCl_4 , CHF_3 et Ar . Le vide dans le réacteur est assuré par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire (2000 L.s^{-1}). Ces pompes, associées à un système de vannes motorisées permettent de réguler la pression jusqu'à 400 mTorr.

Pour finir, des nettoyages en l'absence de plaque (WAC) sont effectués entre chaque gravure. Ce procédé de nettoyage comprend 2 étapes de nettoyage du réacteur et une étape de conditionnement du réacteur. Ainsi, un film de type SiOCl est déposé sur les parois du réacteur avant chaque gravure de plaque pour assurer la reproductibilité des procédés⁷.

2.1.2 Les plateformes 200 et 300 mm Applied Materials du LTM

2.1.2.1 La plateforme 200 mm

La plateforme Centura 5200 est une plateforme de gravure industrielle 200 mm. La Figure 2-5 représente cette plateforme qui est constituée :

- ↪ **de deux sas de chargement** : chacun permettant de charger et de décharger jusqu'à 25 plaques de silicium de 200 mm de diamètre
- ↪ **d'une chambre de transfert** : constituée d'un bras robotisé permettant le transfert des plaques d'une chambre à une autre. Un vide primaire dans le sas de chargement et la chambre de transfert (20 mTorr), est assuré par une pompe primaire
- ↪ **d'une chambre de refroidissement** : qui a été transformée sur cet équipement en un sas pour une seconde chambre de transfert vers une chambre d'analyse de photoélectrons X. Les plaques peuvent ainsi être transférées après leur exposition au plasma dans la chambre d'analyse sans exposition à l'atmosphère
- ↪ **d'un orienteur de plaques** : équipé d'un laser permettant le repérage de l'encoche des plaques de silicium qui définit l'orientation cristalline des plaques. Elles sont ainsi toujours introduites dans les chambres de gravure avec la même orientation.
- ↪ **de 3 chambres de gravure** : deux réacteurs sont à couplage inductif (à savoir les chambres « DPS » et « DPS+ »), et un réacteur est à couplage capacitif confiné par un champ magnétique tournant (chambre « eMAX »)¹.



Figure 2-5 : La plateforme de gravure 200 mm Centura 5200

Seul le réacteur de gravure DPS, utilisé pendant cette thèse, est décrit dans le paragraphe suivant :

Le réacteur DPS

Le réacteur DPS est un réacteur à couplage inductif, comme dans le cas du réacteur 300 mm LAM Versys Kiyo. Ce réacteur est également principalement dédié aux applications « front end ». Son schéma de principe est donné sur la Figure 2-6.

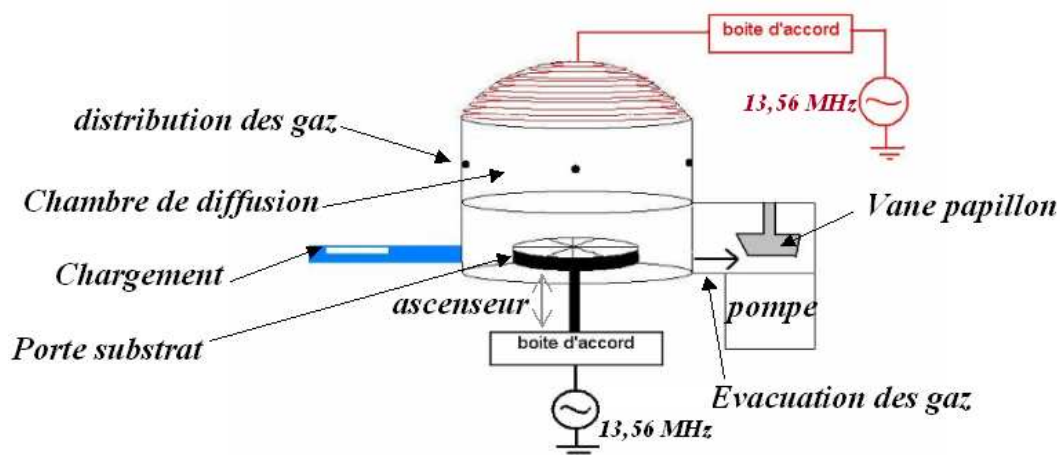


Figure 2-6 : Schéma de la chambre de gravure DPS

Les sources ICP et TCP (réacteur DPS et Kiyo respectivement) fonctionnent toutes les deux sur le même principe de couplage inductif. La différence réside dans la localisation et la

forme de l'antenne RF : autour du dôme pour la source ICP et plaquée sur la fenêtre en quartz pour la source TCP.

La plaque à graver est posée sur une électrode (cathode) couplée capacitivement à un générateur radiofréquence à 13,56 MHz délivrant une puissance de polarisation variant entre 0 W et 190 W.

Le vide dans le réacteur est assuré par l'association d'une pompe primaire et d'une pompe turbo moléculaire (2000 L.s^{-1}). Une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-3} mTorr est atteinte. La vitesse de pompage permet de travailler avec des débits de gaz élevés : environ 200 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) au total, ce qui augmente la vitesse de gravure tout en maintenant des pressions de travail adaptées aux procédés de gravure (quelques mTorr). La pression est régulée par une vanne motorisée asservie automatiquement pour conserver une pression constante dans le réacteur au cours du procédé.

Le porte-substrat à maintien électrostatique de type monopolaire permet de réguler la température des plaques (entre 20 °C et 50 °C). Le contrôle en température de la plaque est assuré par le même dispositif que celui présenté pour le réacteur Kiyo. Sur ce réacteur, 10 lignes de gaz permettent d'injecter des gaz avec un flux contrôlé par des débitmètres massiques. Les gaz disponibles sont Cl_2 , BCl_3 , HBr , O_2 , N_2 , He-O_2 (30% d' O_2), CF_4 , CH_2F_2 , SF_6 et Ar.

La plateforme 200 mm de gravure a été utilisée afin de pouvoir profiter de la chambre XPS connectée à la seconde chambre de transfert. Nous avons ainsi pu analyser des morceaux de plaques 300 mm après exposition à un plasma sans remise à l'atmosphère.

2.1.2.2 La plateforme 300 mm

Un deuxième réacteur de gravure en 300 mm a été utilisé pendant cette thèse. Il s'agit du réacteur DPS 300 de type ICP qui possède globalement le même fonctionnement que le réacteur DPS en 200 mm. Ce réacteur est connecté à la fois à l'XPS 300 mm et à un spectromètre de masse que nous détaillerons un peu plus loin dans ce chapitre.

2.2 Techniques de caractérisation in-situ

2.2.1 Spectroscopie d'émission optique et interférométrie

2.2.1.1 Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (OES pour « *Optical Emission Spectroscopy* ») est un diagnostic du plasma simple à mettre en œuvre et non perturbateur. Cette technique est basée sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma, qui permet d'identifier les espèces radiatives présentes dans la phase gazeuse. La désexcitation radiative des espèces excitées X^* du plasma produit un photon d'énergie $h\nu$ selon le processus $X^* \rightarrow X + h\nu$. La fréquence ν du photon émis dépend du niveau d'excitation de la molécule émettrice. On peut

donc identifier les espèces excitées du plasma par l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma.

Elle est classiquement utilisée pour le contrôle des procédés de gravure en suivant par exemple une raie d'émission du matériau à graver. Une diminution de l'intensité de cette raie d'émission est alors représentative d'une diminution de la quantité de produits de gravure dans le plasma, et donc de la fin de la gravure du matériau. La Figure 2-7 illustre très bien l'intérêt de l'OES :

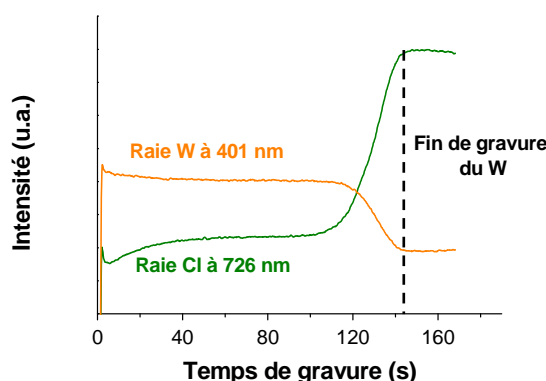


Figure 2-7 : Raies Cl (726 nm) et W (401 nm) issues de l'émission du plasma lors de la gravure du W en chimie Cl_2

Lors de la gravure du W (avec arrêt sélectif sur SiO_2) dans une chimie Cl_2 , le suivi de la raie 401 nm, qui correspond à l'élément W, nous permet clairement de déterminer le temps de gravure de notre couche de tungstène. Nous pouvons également suivre la raie du chlore à 726 nm qui est une espèce consommée lors de la gravure du tungstène. Dans ce cas, l'émission du chlore va augmenter à la fin de gravure du W.

Concernant le dispositif sur la LAM Versys, la lumière émise par le plasma et collectée via une fibre optique, passe par un réseau interne au spectromètre pour être diffractée. Après être injectée dans un système de miroirs, la lumière diffractée est détectée par une barrette CCD, montée à l'intérieur du spectromètre. Les 2048 pixels de la barrette CCD couvrent ainsi simultanément toute la gamme spectrale de 200 à 850 nm avec une dispersion de 0,3 nm par pixel et une résolution optique de 2 nm.

2.2.1.2 Interférométrie

L'interférométrie est intéressante pour connaître en temps réel l'épaisseur restante d'une couche à graver. Cette technique consiste à envoyer une lumière en incidence normale au substrat et le spectromètre enregistre un signal sinusoïdal représentant les interférences entre le faisceau réfléchi à la surface du matériau à graver et celui réfléchi à la surface du matériau sous-jacent (Figure 2-8).

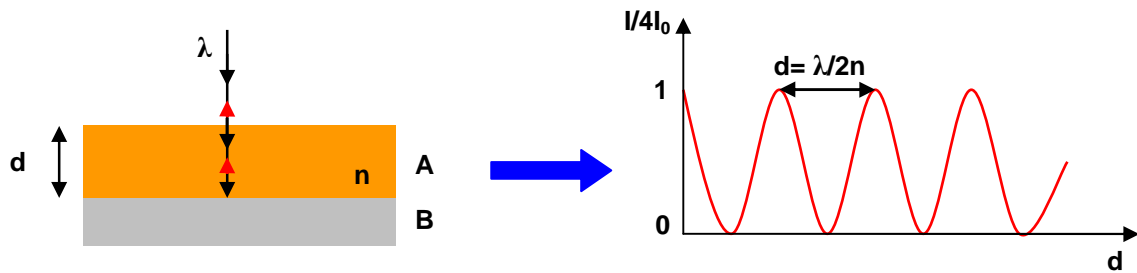


Figure 2-8 : Réflexion d'une onde lumineuse en incidence normale sur un empilement de deux matériaux A et B

Considérons l'empilement de deux matériaux A et B (Figure 2-8), avec A le matériau à graver ayant un indice optique n et une épaisseur d , et B le matériau sous-jacent sur lequel la gravure doit être arrêtée (et considéré comme ayant une épaisseur infinie). Si l'on envoie une lumière en incidence normale sur cet empilement, la lumière va être réfléchi par la surface de A et l'interface entre A et B. La différence de phase entre les deux ondes réfléchies vaut : $\Delta\Phi = 2\pi\delta/\lambda$ avec λ une longueur d'onde de la source lumineuse et δ qui représente la différence de chemin optique entre les deux faisceaux réfléchis et qui vaut $\delta=2nd$ (car le faisceau réfléchi à l'interface parcourt deux fois la distance d (aller-retour) à travers le matériau A d'indice optique n). L'intensité lumineuse détectée et combinant les deux faisceaux réfléchis peut s'exprimer par :

$$I = 4I_0 \cos^2(\Delta\Phi/2) = 4I_0 \cos^2(2\pi nd/\lambda)$$

(cf. interféromètre de Michelson⁸). Cette intensité lumineuse peut être tracée en fonction de l'épaisseur d du matériau A qui varie dans le temps au cours de la gravure (Figure 2-8).

Le choix de la longueur d'onde dont le signal est suivi pendant la gravure est fonction des propriétés optiques du matériau gravé⁸. La Figure 2-9-a présente le suivi de la gravure partielle du polysilicium 100 nm déposé sur TiN/W. La forme du signal dépend de la longueur d'onde sélectionnée et du matériau. Concernant la gravure du métal, les interférences ne peuvent se produire que lorsque le matériau est transparent (Figure 2-9-b) c'est-à-dire lors de la gravure des dix derniers nanomètres environ.

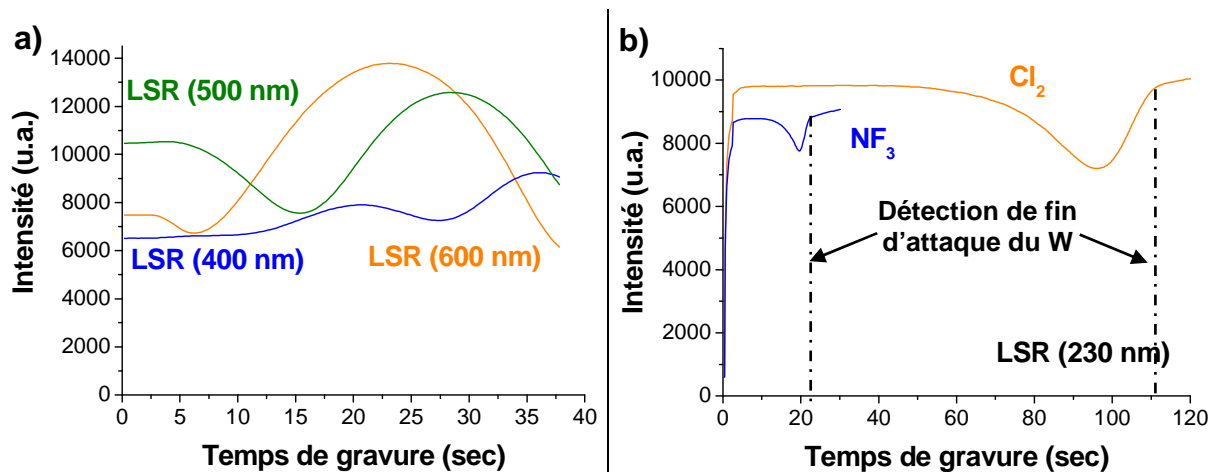


Figure 2-9 : Interférométrie pour le suivi de : a) la gravure partielle du polysilicium et b) la gravure de W (35 nm) pleine plaque en chimie halogénée (avec arrêt sur SiO₂)

Dans notre cas, nous ne pouvons pas suivre en temps réel l'épaisseur exacte restante de W ou de WN dont l'épaisseur initiale est de 35 nm ou 10 nm. Toutefois, la technique est utilisée pour le suivi de la fin de gravure du métal tout comme l'OES. L'avantage de

l'interférométrie par rapport à l'OES est que le signal ne dépend pas des conditions chimiques du plasma mais uniquement de l'empilement étudié. Cette technique est donc très utile notamment pour les études de cinétique de gravure en fonction des différentes chimies (Figure 2-9-b). Les raies aux longueurs d'onde 230 et 270 nm offrent le meilleur signal pour la détection de fin d'attaque du W ou WN, que le métal soit déposé sur oxyde épais ou sur le matériau high-k fin. Nous avons représenté, sur le même graphique de la Figure 2-9-b, le suivi de la longueur d'onde 230 nm pour la gravure du W dans une chimie NF_3 et Cl_2 . Les signaux sont bien identiques pour les deux types de chimie et permettent de contrôler précisément la fin d'attaque du métal. Nous avons donc utilisé cet outil de diagnostic qui est plus communément appelé LSR pour « *Lam Spectral Reflectometer* » sur le réacteur Kiyō. Le spot produit par la lampe au centre de la plaque possède un diamètre d'environ 12 mm et la gamme spectrale couverte par le spectromètre est identique à l'OES (200-850 nm).

2.2.2 Actinométrie

Afin de connaître les évolutions relatives de la concentration d'une espèce X en fonction des paramètres du plasma, une technique appelée actinométrie peut être utilisée⁹. Cette technique utilise un gaz inerte (typiquement de l'argon) comme actinomètre (représenté par l'indice Act dans la suite).

Trois hypothèses doivent être formulées pour formaliser cette technique⁹ :

- ✧ Les espèces X^* et Act^* sont formées par impact électronique à partir de leurs états fondamentaux X et Act .
- ✧ La désexcitation des espèces X^* et Act^* se fait par émission spontanée d'un photon qui n'est pas absorbé par le plasma
- ✧ Les sections efficaces d'excitation de X et Act ont une énergie de seuil voisine et une forme similaire en fonction de l'énergie des électrons.

Lorsque les deux premières hypothèses sont vérifiées, on peut estimer l'intensité lumineuse de la raie correspondant à l'émission de l'espèce excitée X^* par la relation :

$$I_X = C_X \cdot n_e \cdot [X] \cdot k_{eX} \quad \text{Equation 2-1}$$

Avec I_X l'intensité lumineuse provenant de l'espèce X^* , et n_e la densité électronique du plasma. C_X est une constante regroupant la réponse spectrale du dispositif et les données physiques caractérisant la transition considérée pour l'espèce X . k_{eX} est le coefficient d'excitation qui dépend de la section efficace d'excitation $\sigma_{eX}(\varepsilon)$, de l'énergie de seuil ε_{eX} , et de la fonction de distribution en énergie $F(\varepsilon)$ des électrons du plasma :

$$k_{eX} = \int_{\varepsilon_{eX}}^{+\infty} \left(\frac{2\varepsilon}{m_e} \right)^{1/2} \cdot F(\varepsilon) \cdot \sigma_{eX}(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad \text{Equation 2-2}$$

Dans la majorité des cas, la densité électronique, la section efficace d'excitation, l'énergie de seuil et la fonction de distribution en énergie des électrons du plasma sont inconnus, et on ne peut donc pas remonter à la densité absolue d'espèces par spectroscopie d'émission optique.

Cependant, si on s'intéresse à deux raies provenant de l'espèce X^* et de l'espèce Act^* , on peut écrire :

$$\frac{I_X}{I_{Act}} = \frac{C_X}{C_{Act}} \frac{[X]}{[Act]} \frac{k_{eX}}{k_{eAct}}$$

Equation 2-3

Si la troisième hypothèse est vérifiée, k_{eX} est proportionnelle à k_{eAct} , et on peut donc simplifier la relation en écrivant :

$$\frac{I_X}{I_{Act}} \propto \frac{[X]}{[Act]}$$

Equation 2-4

Si on connaît la concentration d'actinomètre dans le plasma, on peut donc connaître l'évolution de la concentration de l'espèce X dans le plasma en fonction des paramètres du plasma. Au cours de cette thèse, l'actinomètre choisi est l'Argon, dont une raie d'émission est située à 750,4 nm¹⁰. Grâce à cet actinomètre, on peut estimer l'évolution de la concentration en fluor atomique dans le plasma, dont une raie d'émission est située à 703,7 nm¹⁰. D'après la littérature, ces deux raies d'émission vérifient bien les deux premières hypothèses. Les seuils d'émission de ces deux raies sont respectivement 13,47 et 14,75 eV. On pourra donc considérer que la troisième hypothèse est correcte, même si on ne connaît pas la forme de la section efficace en fonction de l'énergie des électrons. La technique d'actinométrie a fait l'objet de nombreuses études notamment en ce qui concerne les chimies à base de fluor telles que CF₄¹¹, NF₃¹² et SF₆¹³.

Afin d'estimer la quantité de fluor dans un plasma, une faible quantité d'argon doit être ajoutée. Dans le réacteur Kiyo, le débitmètre massique de l'argon ne permet pas des débits d'argon inférieurs à 8 sccm. Dans nos conditions expérimentales (cf. partie 3.2.1), ceci représente 12,5% des gaz introduits dans le plasma. La physicochimie du plasma peut donc être modifiée par cet ajout d'argon. Néanmoins, les évolutions de la concentration de fluor peuvent être considérées comme représentatives des évolutions qui auraient lieu sans l'ajout d'argon.

Pour estimer l'évolution de la concentration en fluor, la concentration en argon dans le plasma doit être connue et constante. Pour assurer une concentration constante de l'actinomètre dans toutes nos conditions expérimentales, nous avons veillé à garder fixe la pression partielle d'argon dans le plasma. Pour cela, le débit d'argon a été fixé à 8 sccm, la pression dans le réacteur et la vitesse de pompage ont été maintenues constantes. M. Kogelschatz *et al.*¹⁴ ont montré qu'à pression constante les variations de la température du gaz étaient négligeables et donc que la concentration en argon demeurerait inchangée. La concentration en fluor est donc finalement estimée par l'Equation 2-5

$$[F] \propto \frac{I_F}{I_{Ar}}$$

Equation 2-5

Le rapport d'intensité est déterminé en calculant l'aire de la gaussienne correspondant à chacun des pics.

En conclusion, l'actinométrie est un outil de diagnostic plasma facile à mettre en œuvre. En revanche, compte tenu des nombreuses hypothèses avancées, elle ne permet pas de mesurer très précisément la concentration de fluor dans le plasma. Elle reste cependant très utile pour suivre l'évolution de la concentration de fluor dans le plasma en fonction des gaz injectés.

2.2.3 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse^{15,16,17,18} est une technique de caractérisation permettant d'analyser la phase gazeuse. Elle permet d'identifier et de quantifier les ions du plasma à partir de leur rapport m/q (m étant la masse de l'ion et q sa charge). Dans la suite, on considérera des ions ne possédant qu'une charge. Les spectres seront donc tracés directement en masse. Les espèces neutres peuvent également être analysées après leur passage dans une chambre d'ionisation, mais l'interprétation des spectres est alors plus délicate en raison de la fragmentation des espèces neutres dans la chambre d'ionisation. De plus, pour une analyse quantitative des neutres, un appareillage plus complexe doit être utilisé¹⁹. Nous avons donc uniquement travaillé sur les spectres de masse des ions.

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire Analytical EQP 500 commercialisé par la société Hiden. Le spectromètre de masse est constitué de 5 parties visibles sur la Figure 2-11 : un extracteur, une source d'ionisation (pour l'analyse des neutres, non utilisée ici), un analyseur en énergie à 45°, un analyseur de masse quadripolaire et un détecteur (channeltrons).

Les ions provenant du plasma sont accélérés par un système de lentilles électrostatiques de façon à tous traverser le filtre en énergie avec la même énergie. Les ions sont ensuite filtrés en fonction de leur masse (ou plutôt leur rapport masse/charge) par le quadripôle. Il s'agit d'un système de 4 barreaux qui créent un champ électrique quadripolaire alternatif superposé à un champ électrique quadripolaire statique dans lequel seuls les ions d'une certaine masse ont une trajectoire stable et traversent le filtre. Ces ions sont finalement collectés par le détecteur. Deux types d'acquisitions peuvent ainsi être réalisés :

- ✎ Un balayage en masse de 1 à 512 uma (unité de masse atomique) pour obtenir le spectre de masse des espèces présentes dans le plasma (les masses ainsi analysées ont la même énergie de passage dans le filtre en énergie) (Figure 2-10-a).
- ✎ Un balayage en énergie pour une masse choisie pour obtenir la répartition en énergie des ions de même masse (Figure 2-10-b).

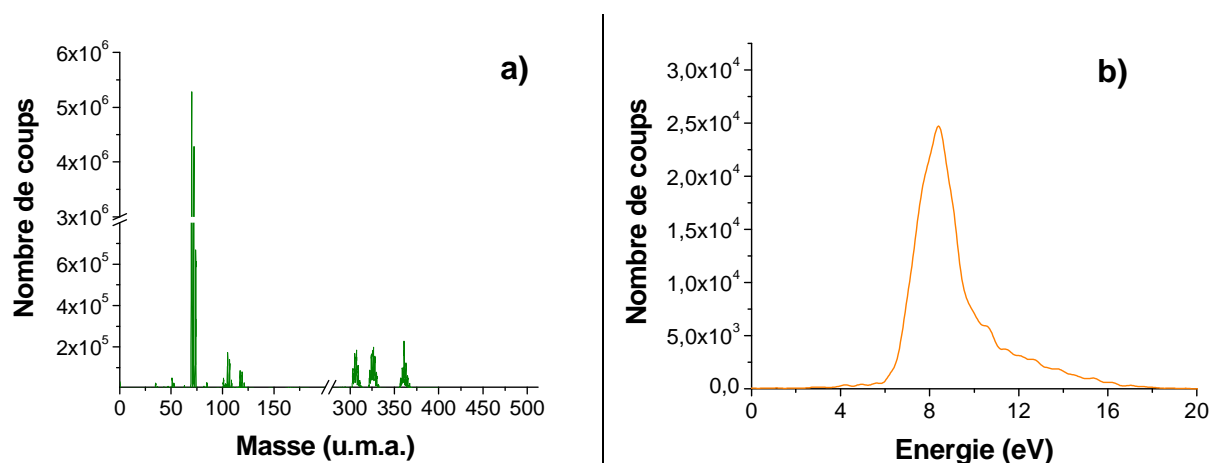


Figure 2-10 : a) Spectre de masse en ions réalisé pendant la gravure du W en Cl_2 et b) fonction de distribution du Cl_3^+ à la masse 105

Il est nécessaire d'avoir un bon vide dans le spectromètre pour ne pas avoir de collisions entre le gaz résiduel et les ions collectés. Pour cela, le spectromètre de masse est pompé par une pompe turbo moléculaire Varian V60 dont la vitesse de pompage est 60 L.s⁻¹.

Elle est assistée d'un pompage primaire (10 mTorr). Une pression résiduelle (sans introduire de gaz dans la chambre de gravure) de l'ordre de 8.10^{-8} Torr est obtenue. La pression dans le spectromètre ne doit pas dépasser 5.10^{-6} Torr pour ne pas endommager le détecteur de type « *channeltrons* » (chaque ion arrivant sur le détecteur déclenche une avalanche d'électrons qui est détectée comme une impulsion de courant). Pour une pression du plasma dans le réacteur comprise entre 4 et 30 mTorr, une pression de quelques 2.10^{-7} Torr est typiquement mesurée dans le spectromètre de masse.

Le fonctionnement du spectromètre est contrôlé par le logiciel MASsoft version 1.05 défini par Hiden sous l'environnement Windows. Ce logiciel permet de gérer l'ensemble des potentiels appliqués sur les différents éléments de l'appareil afin d'optimiser les différents paramètres du spectromètre avant de faire une acquisition.

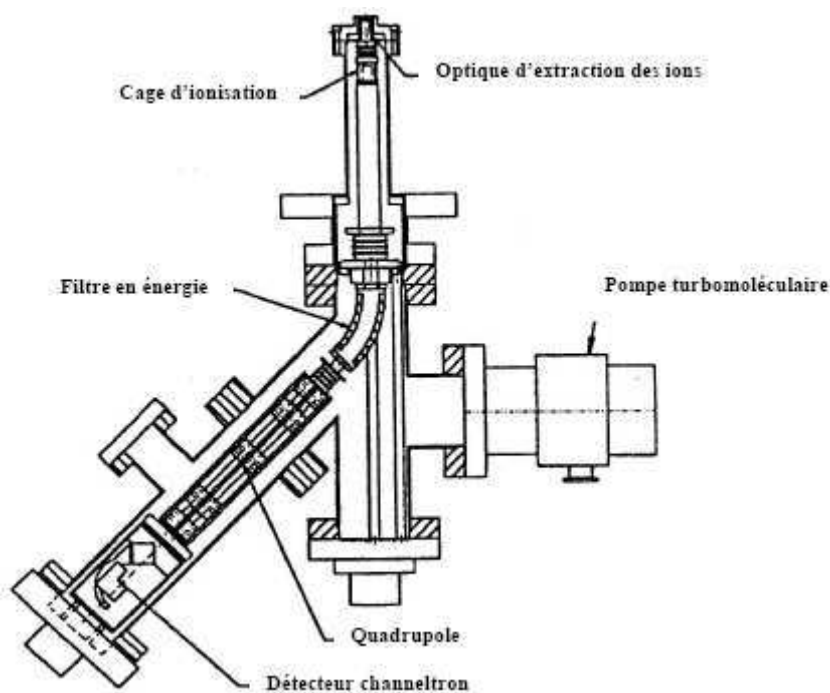


Figure 2-11 : Schéma du spectromètre de masse

Dans notre mode d'analyse, le flux d'ions positifs provenant du plasma est échantillonné à travers un orifice de 100 μm de diamètre situé au niveau de la paroi du réacteur DPS 300, avant d'entrer dans l'extracteur. Ce dernier est polarisé négativement afin d'extraire le flux d'ions positifs du plasma. Les tensions des différentes lentilles électrostatiques sont choisies de manière à obtenir le maximum d'intensité, ce qui correspond à une focalisation optimale du faisceau d'ions extrait.

Cette calibration est réalisée pour chaque condition du plasma étudiée. Pour l'acquisition d'un spectre de masse des ions, l'énergie correspondant au maximum d'intensité de la fonction de distribution de l'énergie des ions est fixée comme énergie de passage pour tous les ions du plasma (Figure 2-10-b). Ceci n'est possible que dans la mesure où la fonction de distribution de l'énergie des ions ne présente qu'un seul pic (autour du potentiel plasma), ce qui est généralement le cas dans un plasma inductif²⁰.

Le spectre de masse des ions est une signature directe de la composition du faisceau d'ions extrait, c'est-à-dire des ions du plasma (Figure 2-10-a). Cependant, la fonction de transmission du spectromètre de masse dépend de la masse des ions. Celle-ci a été calibrée par Cunge *et al.*²¹, qui ont montré que la sensibilité de ce spectromètre est égale à 1 pour les masses inférieures à 40 uma, et décroît exponentiellement pour les masses supérieures. Pour

déterminer la composition du faisceau d'ions extrait, le spectre est tout d'abord corrigé à l'aide de cette fonction de transmission, puis il est normalisé par le flux d'ions qui est maintenu constant pour chaque expérimentation. Pour cela, nous avons travaillé avec une pression, une vitesse de pompage et un débit total d'injection de gaz constant. Nous obtenons alors la composition du faisceau d'ions extrait, et donc des ions du plasma.

2.3 Techniques de caractérisation des matériaux

Dans cette partie, ne sont décrites que les techniques de caractérisation de matériaux personnellement utilisées : l'XRR (*X-Ray Reflectometry*) et l'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Les outils de microscopie électronique (SEM : *Scanning Electron Microscopy* et TEM : *Transmission Electron Microscopy*) qui sont également employés, sont détaillés dans l'annexe C.

2.3.1 Réflectométrie par rayons X

Une technique de caractérisation de matériaux non destructive a été utilisée au cours de cette thèse. Cette technique de caractérisation, appelée XRR pour est basée sur la réflexion d'un faisceau de rayons X à angle rasant à la surface d'un matériau^{22,23}. On mesure l'intensité des rayons X réfléchis en fonction de l'angle d'incidence.

Lorsqu'un faisceau lumineux franchit une interface, la loi de Descartes prédit que l'angle de réfraction i_2 peut être déterminé par :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \quad \text{Equation 2-6}$$

Avec n_1 et n_2 les indices des matériaux 1 et 2 et i_1 et i_2 les angles référencés par rapport à la normale à l'interface.

Cette relation reste valable dans le cas d'un faisceau de rayons X atteignant une surface avec un angle rasant. Dans le domaine des rayons X, tous les matériaux ont un indice optique légèrement inférieur à 1. On peut écrire $n=1-\delta$ avec n l'indice optique du matériau et δ un nombre positif très petit (de l'ordre de 10^{-6}). Ce terme correctif est proportionnel à la densité électronique du matériau et au carré de la longueur d'onde. Il peut être approché par la formule :

$$\delta = 1,3 \cdot 10^{-4} \rho \lambda^2 \quad \text{Equation 2-7}^{22}$$

Avec ρ la masse volumique du matériau (g.cm^{-3}) et λ la longueur d'onde du faisceau (nm). En posant $\theta=90-i_1$, l'angle d'incidence mesuré par rapport à l'interface, on a :

$$\cos \theta = n \sin i_2 = (1 - \delta) \sin i_2 \quad \text{Equation 2-8}$$

Il existe donc un angle critique θ_c au dessous duquel la réflexion est totale. Cet angle critique peut alors s'exprimer par :

$$\cos \theta_c = 1 - \delta = 1 - 1,3 \cdot 10^{-4} \rho \lambda^2 \quad \text{Equation 2-9}$$

L'angle critique est donc directement lié à la masse volumique du matériau de la surface²². A titre d'exemple, sur la Figure 2-12, on voit un spectre XRR des matériaux W et WN d'épaisseur d'environ 35 nm. L'angle critique mesuré sur ces deux échantillons est 0,90° pour le W et 0,78° pour le WN qui correspond respectivement aux masses volumiques de 18 g.cm⁻³ et 14,6 g.cm⁻³.

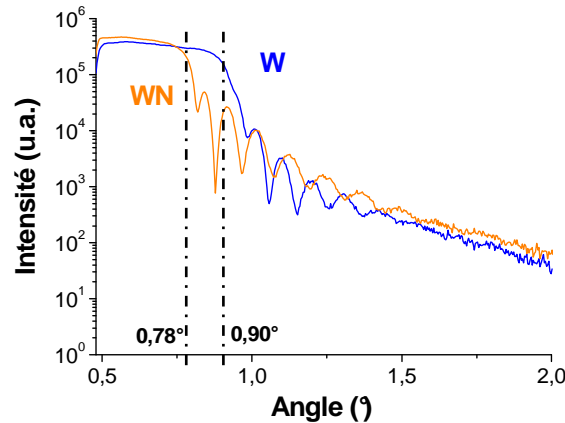


Figure 2-12 : Spectre XRR du W et WN

Pour les angles supérieurs à l'angle critique, une partie du rayonnement est réfléchi, et une partie est réfractée dans le matériau. Si l'échantillon est un matériau bicouche, il peut exister un second angle critique, correspondant à la réflexion totale sur le substrat. Cet angle est observable si le substrat est plus dense que le matériau en surface.

A l'interface entre le matériau et le substrat, le faisceau est à nouveau réfléchi et réfracté dans le substrat. Le faisceau réfléchi revient vers la surface qu'il peut franchir. Ce faisceau de rayons X s'ajoute au faisceau directement réfléchi, ce qui peut donner lieu à des interférences. Les franges d'interférences observées par XRR sont appelées franges de Kiessig, et résultent de l'interférence entre les rayons X réfléchis aux deux interfaces (air/couche mince et couche mince/substrat). La période des oscillations dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes, ce qui permet de déduire l'épaisseur du matériau par la formule approchée^{22,23} :

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad \text{Equation 2-10}$$

Avec e l'épaisseur de la couche mince, λ la longueur d'onde du rayonnement incident, et Δ la période des franges d'interférence.

Le principe de l'XRR est représenté sur le schéma de la Figure 2-13.

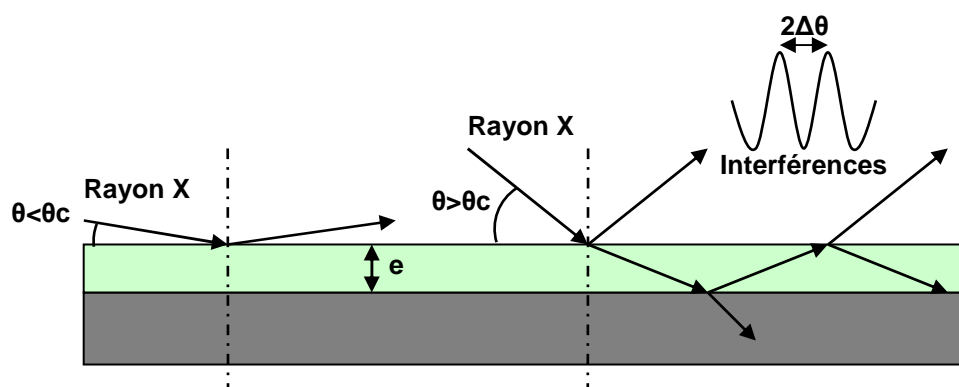


Figure 2-13 : Principe de mesure XRR

L'utilisation de l'XRR nécessite la modélisation de l'échantillon. Des logiciels permettent d'extraire l'épaisseur, la masse volumique et la rugosité par modélisation et approximation. Nous utiliserons essentiellement l'XRR pour mesurer l'épaisseur et la densité du W et WN déposés sur des plaques 300 mm grâce aux formules précédentes (Equation 2-9 et Equation 2-10). Dans cette étude, nous utiliserons un appareil XRR de type J VX5200T1 commercialisé par Jordan Valley. Il utilise la raie $K\alpha$ du cuivre comme source de rayons X ($\lambda=0,154$ nm), et un réseau de détecteurs Solid State pour les mesures. La taille du faisceau est $0,5\text{ cm}^2$. Des plaques de 300 mm de diamètre peuvent être caractérisées.

2.3.2 Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie XPS ou ESCA (« *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* »)^{24,25,26,27} est une technique d'analyse de surface applicable à tous les solides (et notamment aux isolants). C'est une méthode non destructive qui permet la détection de tous les éléments à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. Les profondeurs moyennes d'analyse sont de l'ordre de 5 nm à 10 nm. Elle permet l'identification et la quantification des atomes présents dans un échantillon.

Le principe de fonctionnement du spectromètre de photoélectrons X et le dispositif expérimental sont détaillés dans l'annexe D. Nous présentons dans ces paragraphes les techniques que nous avons utilisées pour accéder à une information en fonction de la profondeur de la couche étudiée, pour l'analyse topographique chimique et pour l'analyse des parois du réacteur de gravure.

2.3.2.1 Spectroscopie XPS résolue en angle

Une technique dérivée de l'XPS permet d'avoir une information en fonction de la profondeur de la composition chimique des matériaux caractérisés : la spectroscopie XPS résolue en angle (ARXPS). Cette technique a été utilisée sur un spectromètre Theta 300 développé par Thermo Fisher Scientific. L'équipement est connecté via une chambre de transfert sous vide à la plateforme de gravure 300 mm d'Applied Materials. Il est également connecté à un sas d'introduction supplémentaire, permettant le chargement de plaques 200 mm et 300 mm.

Cette technique **non destructive** permet de reconstituer le profil de répartition en profondeur des éléments chimiques dans des couches minces. L'atout majeur du spectromètre Theta 300 est l'acquisition **simultanée** des résultats XPS sur des portions angulaires

adjacentes **sans tilt de l'échantillon analysé**. Sur un équipement XPS conventionnel, les mesures XPS résolues en angle sont effectuées en inclinant l'échantillon, permettant ainsi de maintenir constant l'angle ψ entre la source de rayons X incidente et l'analyseur (Figure 2-14-a).

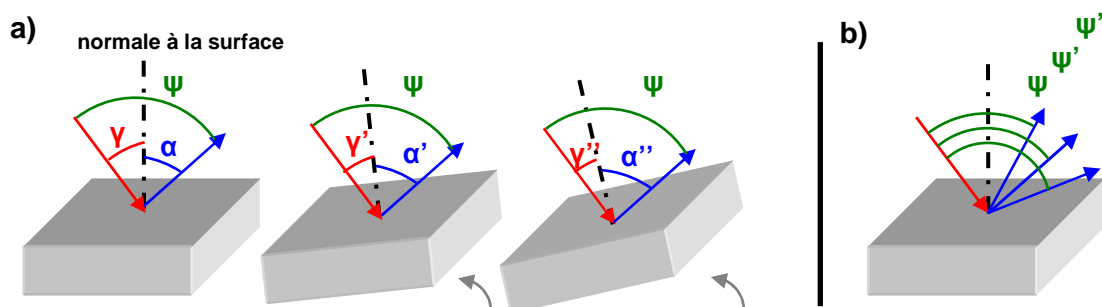


Figure 2-14 : XPS résolu en angle avec : a) tilt de l'échantillon ; b) mode « angles parallèles »

Les deux principaux inconvénients de cette technique sont : un temps d'acquisition multiplié par le nombre de tilts de l'échantillon et une zone analysée de l'échantillon qui varie avec l'inclinaison de l'échantillon. Le mode XPS résolue en angles parallèles du Theta 300 permet d'analyser précisément la même zone sur l'échantillon et les photoélectrons sont collectés simultanément par portion angulaire sur un angle solide compris entre $23,75^\circ$ et $76,25^\circ$ par rapport à la normale à la surface (Figure 2-14-b). Ceci est rendu possible grâce à un système de lentilles magnétiques à grande ouverture mécanique. Le nombre de portions peut varier entre 1 et 96 au maximum. Contrairement à la méthode « conventionnelle » l'angle ψ entre les rayons X incidents et les photoélectrons détectés n'est pas constant. Une analyse quantitative fine des spectres ARXPS nécessite alors de prendre en compte la variation de l'angle ψ . Vinodh *et al.*²⁸ détaillent les calculs de cette correction à apporter. Dans le cadre de cette thèse, les analyses ARXPS ont été réalisées avec 8 angles, ce qui permet déjà de très bien différencier la surface du cœur du matériau analysé.

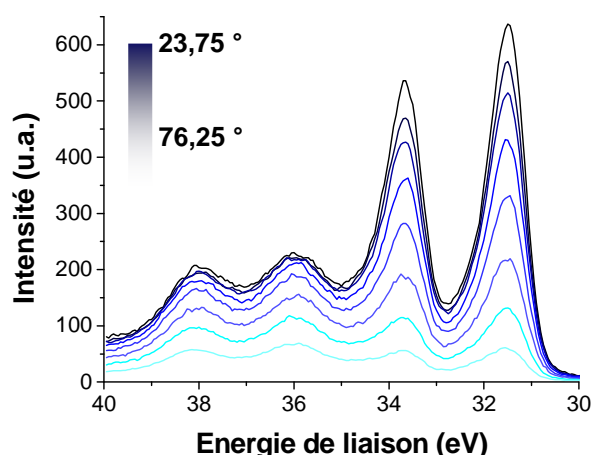


Figure 2-15 : Spectre XPS du tungstène W4f résolu en 8 angles d'une plaque de W 35 nm. L'angle est mesuré par rapport à la normale à l'échantillon ou à la plaque. Ainsi, l'angle à $23,75^\circ$ correspond à une analyse en profondeur et l'angle à $76,25^\circ$ à une analyse en surface

2.3.2.2 XPS sur échantillon flottant

L'XPS peut également être utilisé pour étudier les dépôts qui se forment sur les parois des réacteurs pendant un procédé de gravure. Pour cela, un protocole expérimental a été mis

au point au LTM²⁹. La technique consiste à reproduire sur un échantillon d'alumine (matériau constituant les parois des réacteurs) les conditions plasmas auxquelles sont soumises les parois du réacteur. Sur l'échantillon, des dépôts identiques à ceux formés sur les parois du réacteur se forment donc et peuvent être analysés par XPS.

Si on suppose que le plasma est uniforme, on a le même flux d'espèces neutres et d'ions sur les parois du réacteur et les plaques à graver. Les conditions plasmas diffèrent donc entre les parois du réacteur et la plaque à graver par l'énergie des ions incidents. La technique d'analyse des dépôts sur les parois du réacteur consiste à polariser l'échantillon au même potentiel que les parois du réacteur, c'est-à-dire au potentiel flottant. Pour cela, l'échantillon est surélevé au dessus de la plaque.

En effet, pour une hauteur d'échantillon $d_{entrefer}$ au dessus de la plaque, le potentiel appliqué au substrat par rapport au plasma se répartit entre le potentiel de gaine et le potentiel de l'échantillon selon l'association en parallèle de deux condensateurs (Figure 2-16). Le potentiel de l'échantillon V_{ech} vaut alors :

$$V_{ech} = V_{RF} - V_{gaine} \quad \text{Equation 2-11}$$

$$V_{ech} = \frac{C_{gaine}}{C_{gaine} + C_{entrefer}} V_{RF} \quad \text{Equation 2-12}$$

Avec $C_{gaine} = \frac{\epsilon_0 S}{d_{gaine}}$ et $C_{entrefer} = \frac{\epsilon_0 S}{d_{entrefer}}$ les capacités respectives de la gaine et de l'entrefer.

V_{RF} est le potentiel de polarisation de la plaque par rapport au plasma et S la surface de l'échantillon. Si l'échantillon est suffisamment surélevé, la capacité $C_{entrefer}$ devient négligeable et le potentiel de la gaine devient donc négligeable devant le potentiel de l'échantillon (estimé par rapport au potentiel de la plaque à graver). Les ions atteignant l'échantillon surélevé sont donc peu énergétiques, comme ceux atteignant les parois du réacteur. La hauteur $d_{entrefer}$ à laquelle l'échantillon doit être surélevé au dessus de la plaque est d'autant plus importante que la densité électronique du plasma est faible²⁹.

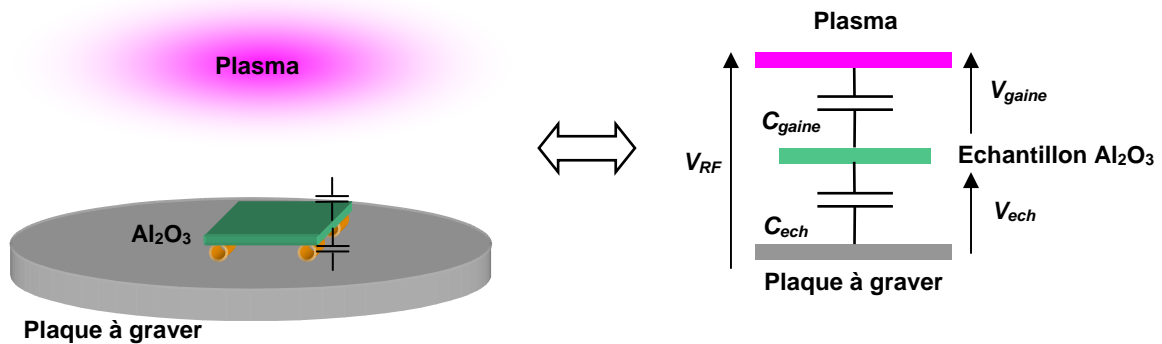


Figure 2-16 : Technique d'analyse de l'échantillon flottant

Dans le réacteur DPS, Joubert *et al.* ont estimé à 4 mm l'épaisseur nécessaire à l'écrantage du champ électrique²⁹. L'analyse des dépôts sur les parois est donc réalisée en surélevant un échantillon d'alumine ($\sim 6 \text{ cm}^2$) au dessus d'une plaque, par 4 cylindres d'adhésif Kapton de 4 mm de diamètre. Le transfert de cet échantillon sous vide du réacteur DPS dans la chambre d'analyse XPS nous informe sur la composition des dépôts se formant sur les parois du réacteur au cours de la gravure.

Au cours de cette thèse, ce type d'analyse sera utilisé pour déterminer la composition des dépôts se formant sur les parois pour les procédés de gravure considérés. L'efficacité des procédés de nettoyage sera également vérifiée par cette méthodologie³⁰ exposant des échantillons d'alumine à un plasma de gravure (pour simuler le dépôt) puis de nettoyage (pour analyser les parois après la gravure et le nettoyage). Les échantillons surélevés seront également utilisés pour estimer le dépôt d'espèces sur les flancs des motifs (cf. partie 4.2).

Ce protocole expérimental présente une limitation importante en raison de l'isolation thermique de l'échantillon. En effet, la température de l'échantillon surélevé n'est pas régulée pendant le procédé, et augmente donc au cours du temps. Dans le réacteur DPS, une augmentation de la température jusqu'à 90 °C est estimée pour un procédé de gravure de 60 s. Cependant, la température des parois des réacteurs est généralement de cet ordre de grandeur, et on peut donc considérer que les dépôts formés sur l' Al_2O_3 sont représentatifs des dépôts formés sur les parois des réacteurs pour des procédés de l'ordre de la dizaine de secondes.

2.4 Conclusion

Nous venons de présenter les plateformes de gravure ainsi que les outils de caractérisation mis à disposition pour le développement des procédés de gravure de grille métallique. Il s'agit à présent de savoir comment nous utiliserons ces outils pour optimiser la gravure de ces nouveaux empilements de grille métallique.

2.5 Bibliographie du chapitre

- ¹ A.-M. Pointu and J. Perrin, "Plasmas froids de décharge - Applications et diagnostic", Techniques de l'ingénieur **D2835**, (1997).
- ² J. W. Denneman, "Determination of electromagnetic properties of low-pressure electrodeless inductive discharges", Journal of Physics D: Applied Physics **23**, 293 (1990).
- ³ J. Hopwood, "Review of inductively coupled plasmas for plasma processing", Plasma Sources Science and Technology **1**, 109 (1992).
- ⁴ J. M. Cook, D. E. Ibbotson, and D. L. Flamm, "Application of a low-pressure radio frequency discharge source to polysilicon gate etching", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **8**, 1 (1990).
- ⁵ R. B. Piejak, V. A. Godyak, and B. M. Alexandrovich, "A simple analysis of an inductive RF discharge", Plasma Sources Science and Technology **1**, 179 (1992).
- ⁶ R. Patrick, S. Baldwin, and N. Williams, "Etching: Closed-loop bias voltage control for plasma etching", Solid State Technology **43** (2000).
- ⁷ S. Gangadharan, S. Ullal and H. Singh, rapport interne de LAM Research, non publié.
- ⁸ G. Lipinski, "Mesures dimensionnelles par interférométrie laser", Techniques de l'ingénieur **R1320**, (1995).
- ⁹ J. W. Coburn and M. Chen, "Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density", Journal of Applied Physics **51**, 3134 (1980).
- ¹⁰ D. S. Malchow, *Spectral Library of Persistent Emission Lines* (EG&G, 1990).
- ¹¹ J.-S. Jenq, J. Ding, J. W. Taylor *et al.*, "Absolute fluorine atom concentrations in RIE and ECR CF₄ plasmas measured by actinometry", Plasma Sources Science and Technology **3**, 154 (1994).
- ¹² V. M. Donnelly, D. L. Flamm, D. Smith *et al.*, "Anisotropic etching of SiO₂ in low-frequency CF₄/O₂ and NF₃/Ar plasmas", Journal of Applied Physics **55**, 242 (1984).
- ¹³ M. C. Peignon, Ch. and G. Turban, "Etching processes of tungsten in SF₆-O₂ radio-frequency plasmas", Journal of Applied Physics **70**, 3314 (1991).
- ¹⁴ M. Kogelschatz, G. Cunge, and N. Sadeghi, "Is actinometry reliable for monitoring Si and silicone halides produced in silicon etching plasmas? A comparison with their absolute densities measured by UV broad band absorption", The European Physical Journal Applied Physics **33**, 205 (2006).
- ¹⁵ E. Pargon, "Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimension nanométrique : Application au transistor CMOS ultime", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2004).
- ¹⁶ G. Bouchoux and M. Sablier, "Spectrométrie de masse - Principe et appareillage", Techniques de l'ingénieur **P2645**, (2005).
- ¹⁷ E. de Hoffmann, *Mass spectrometry: Principles and applications* (Masson, 2007).
- ¹⁸ T. Chevolleau, "Etude des mécanismes de gravure du Si à basse température par un faisceau plasma de SF₆ extrait d'une source d'ions à décharge micro-onde = Study of the etching of Si at low substrate temperature using a SF₆ plasma beam extracted from a microwave ion source", Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (1998).

-
- ¹⁹ H. Singh, J. Coburn, and D. Graves, "Mass spectrometric detection of reactive neutral species: Beam-to-background ratio", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **17**, 2447 (1999).
- ²⁰ E. Pargon, O. Joubert, T. Chevolleau *et al.*, "Mass spectrometry studies of resist trimming processes in HBr/O₂ and Cl₂/O₂ chemistries", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **23**, 103 (2005).
- ²¹ G. Cunge, R. L. Inglebert, O. Joubert *et al.*, "Ion flux composition in HBr/Cl₂/O₂ and HBr/Cl₂/O₂/CF₄ chemistries during silicon etching in industrial high-density plasmas", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **20**, 2137 (2002).
- ²² P. Dhez, "Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X", Techniques de l'ingénieur **P1085**, (1996).
- ²³ A. van der Lee, "Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications", Solid State Sciences **2**, 257 (2000).
- ²⁴ D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, 1983).
- ²⁵ J. Moulder, W. Stickle, and P. Sobol, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy (P/N 624755)* (Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 1992).
- ²⁶ G. Hollinger, "Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS", Techniques de l'ingénieur **P2625**, (1986).
- ²⁷ T. Duc, "Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications", Techniques de l'ingénieur **P2626**, (1998).
- ²⁸ M. S. Vinodh and L. P. H. Jeurgens, "Quantitative analysis of angle-resolved XPS spectra recorded in parallel data acquisition mode", Surface and Interface Analysis **36**, 1629 (2004).
- ²⁹ O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier *et al.*, "Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **22**, 553 (2004).
- ³⁰ G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert *et al.*, "New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes", Plasma Sources Science and Technology **14**, 599 (2005).

Chapitre 3. Stratégie de gravure de grille poly-Si/TiN/W ou WN

Nous venons de voir, dans le chapitre précédent, la méthodologie de travail proposée pour le développement des procédés de gravure de grille métallique. Nous commencerons donc ce chapitre par la caractérisation des couches W et WN et des empilements de grille associés. Puis, après un bref rappel de l'état de l'art sur la gravure des alliages de tungstène, nous nous intéresserons à la gravure du W, WN, HfO₂ et HfSiO dans des chimies simples : Cl₂, NF₃, HBr, SF₆ et CF₄. Nous pourrons ainsi dégager les tendances et évaluer l'intérêt de chaque chimie pour la gravure du métal. Nous étudierons également plusieurs mélanges gazeux pour la gravure du W (WN) intégré dans l'empilement de grille. Nous verrons quelles sont les limitations introduites par ces divers mélanges en nous focalisant plus particulièrement sur la compatibilité de ces chimies avec les couches polysilicium et high-k. Cela nous conduira à développer une solution à base de Cl₂/O₂ pour la gravure du W et du WN.

3.1 *Caractérisation des couches de W et de WN*

L'étude de la gravure du W et du WN a été réalisée pour deux épaisseurs de matériaux différentes. Les plaques 300 mm avec des épaisseurs d'environ 35 nm de W (WN) ont servi pour l'étude des cinétiques de gravure et la compréhension des mécanismes de gravure par spectrométrie de masse. Les plaques de plus faibles épaisseurs (10 nm) ont été réservées pour les études XPS et ont également été intégrées dans les empilements de grilles métalliques.

Nous présentons, dans cette première partie, la méthode de dépôt du W et de WN et leur caractérisation par XRR et XPS. Nous décrirons, dans un deuxième temps, les empilements de grilles associés. Nous insisterons plus particulièrement sur la caractérisation des matériaux W et WN intégrés qui est indispensable pour la compréhension des mécanismes de gravure et l'interprétation des résultats.

3.1.1 Les conditions de dépôt du W et du WN

3.1.1.1 Dépôt du W

Les films de tungstène sont élaborés dans un bâti LPCVD monoplaque (diamètre 200/300 mm) commercialisé par Tokyo Electron Limited¹. Durant la croissance des films, la température du substrat est fixée à 490 °C afin de minimiser le taux d'impuretés incorporées². La croissance de ces films est également effectuée à basse pression (0,15 Torr) dans le but de limiter le temps de résidence des produits de réaction dans la chambre de dépôt et de minimiser ainsi leur incorporation dans les films. Le gaz vecteur, entraînant les vapeurs de $W(CO)_6$, est l'argon (Ar) et la pression partielle de $W(CO)_6$ est de 1,5 mTorr. Les débits de $W(CO)_6$ et d'Ar pour le dépôt du tungstène sont de 90 sccm et 700 sccm respectivement. Deux épaisseurs de dépôt seront utilisées pendant la thèse :

- ∞ 35 nm : essentiellement pour les études de cinétiques de gravure.
- ∞ 10 nm : pour les empilements complets de grilles métalliques (cf. partie 3.1.3.1).

Nous pouvons également noter que pour les épaisseurs supérieures à 10 nm, nous avons une croissance colonnaire du tungstène comme le révèle l'observation MEB de la Figure 3-1.

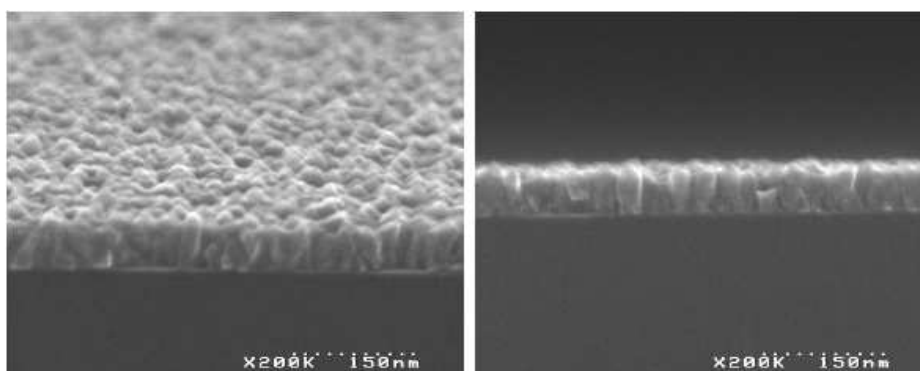


Figure 3-1 : Observations MEB de la morphologie d'un film de tungstène épais de 60 nm ¹

3.1.1.2 Dépôt du WN

Le dépôt des films de nitrure de tungstène est basé sur le dépôt des films de tungstène¹. La température du substrat et la pression totale sont toujours fixées respectivement à 490 °C et 0,15 Torr. Pour obtenir le nitrure de tungstène, l'ammoniac (NH_3) est introduit simultanément avec le précurseur $W(CO)_6$ dans la chambre de dépôt, sans passer par la douche de distribution où circulent les vapeurs de $W(CO)_6$ dilués dans l'argon. Les débits de NH_3 , de $W(CO)_6$ dilué dans l'Ar et d'Ar ont été optimisés et fixés à 500 sccm, 15 sccm et 225 sccm respectivement. Par souci de simplification, nous continuerons de nommer ce nitrure de tungstène WN bien que la stœchiométrie du dépôt ne soit pas égale à 1 (Cf. partie 3.1.2.2.).

3.1.2 Caractérisation des métaux avant gravure

3.1.2.1 XRR sur W et WN 10 nm et 35 nm

L'utilisation de l'XRR nous a permis de déterminer les épaisseurs des couches de W et de WN. Cette étape initiale est essentielle pour pouvoir, par la suite, déterminer les vitesses de gravure des métaux selon la formule simple :

$$\text{Vitesse de gravure } (\text{\AA}/\text{min}) = \frac{\text{épaisseur du matériau } (\text{\AA})}{\text{temps total de gravure (sec)}} \times 60 \quad \text{Equation 3-1}$$

L'incertitude sur la mesure de l'épaisseur des métaux est de $\pm 0,5$ nm. Cette incertitude n'est donc négligeable ni pour les couches métalliques de 10 nm ni pour les couches de matériau high-k mesurées ultérieurement (d'épaisseur 3 nm environ). Cette précision se répercute sur le calcul de la vitesse de gravure du matériau. Si les incertitudes ne sont pas indiquées sur les différentes courbes présentées dans ce manuscrit, il est cependant nécessaire d'en tenir compte pour l'interprétation des résultats.

L'XRR est également un moyen de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique en surface du métal et de définir les densités moyennes des matériaux. La Figure 3-2 présente les spectres d'analyse du W et WN d'épaisseur 10 nm déposés sur un oxyde épais de 200 nm. Nous observons, dans un premier temps, une différence de densité entre les deux matériaux exprimée par la différence entre les angles critiques.

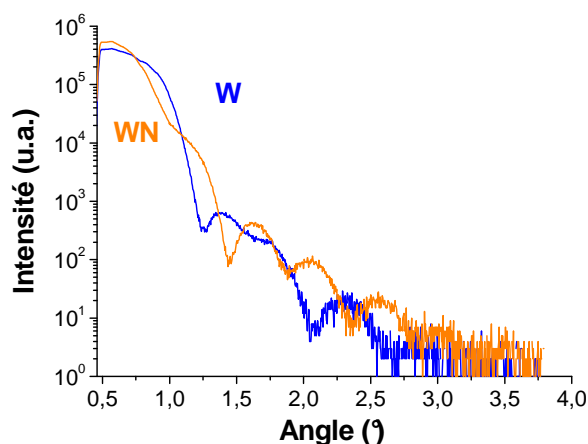


Figure 3-2 : Spectres XRR du W et WN 10 nm déposés sur un oxyde épais

Après modélisation des structures, nous avons pu déduire les valeurs suivantes (moyenne sur l'ensemble des plaques mesurées) :

	Epaisseur de l'oxyde métallique (nm)	Epaisseur du métal (nm)	Epaisseur totale (nm)	Densité moyenne du métal ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
W 10 nm	2	7	9	20,4
W 35 nm	2,5	31	33,5	18
WN 10 nm	5	5,5	10,5	14,6
WN 35 nm	2	36	38	12

Tableau 3-1 : Récapitulatif des résultats issus de l'XRR

L'angle critique n'étant pas très bien défini (fléchissement du spectre peu marqué), la localisation précise de l'angle critique par le logiciel du XRR est délicate. A partir de

l'Equation 2-8 déterminée dans la partie 2.3.1 sur la description de l'XRR, nous pouvons définir une formule approchée de l'angle critique sous la forme³ :

$$\theta_c = 1,6 \times \lambda \times 10^{-2} \sqrt{\rho}.$$

En ne considérant aucune incertitude sur la longueur d'onde λ du faisceau, l'incertitude relative de la densité du matériau s'exprime alors par :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 2 \times \frac{\Delta\theta_c}{\theta_c}.$$

Suivant le modèle choisi pour schématiser la couche de W 10 nm par exemple, θ_c varie de $\pm 0,02^\circ$. Par conséquent, si nous reportons cette incertitude sur le calcul de la densité du métal, nous avons un résultat pour le W 10 nm qui est de $20,4 \pm 0,9 \text{ g.cm}^{-3}$.

Ainsi, il est intéressant de comparer les valeurs de densité du W calculées avec la valeur théorique⁴ (dans les conditions normales de température et de pression) qui s'exprime par :

$$\text{Densité (W)} = \frac{\text{Masse molaire (W)}}{\text{Volume molaire (W)}} = 19,43 \text{ g.cm}^{-3}$$

avec la masse molaire (W) = 184 g.mol^{-1} et le volume molaire (W) = $9,47 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

La valeur de densité calculée pour l'échantillon W 10 nm est donc faussée. Cependant, la comparaison relative entre les densités des matériaux W et WN est possible puisque l'angle critique sera défini de la même manière pour chaque matériau par le logiciel du XRR. Nous pouvons donc affirmer que le WN présente une densité plus faible que le W. L'étude de S. Allegret¹ sur l'élaboration de films de nitrure de tungstène a montré que l'enrichissement en NH_3 lors du dépôt du WN se manifeste par la croissance prépondérante d'une phase cristalline de type WN. La croissance de cette phase cristalline provoque alors une augmentation de la porosité des films synonyme d'une diminution de la densité.

Nous pouvons également noter une épaisseur de métal oxydé importante pour les plaques avec 10 nm de WN (la moitié de la couche de WN est oxydée). L'hypothèse que nous avançons pour expliquer cette différence est la suivante :

La croissance des films de nitrure de tungstène est inhomogène. Ces films évoluent d'un caractère amorphe à cristallin pour une certaine épaisseur¹. Dans le cas présent, pour des épaisseurs d'environ 10 nm, la nucléation n'est pas achevée et le film n'est pas stable. Cet état pseudo cristallin du WN pour des épaisseurs de 10 nm semble alors plus sensible à l'oxydation lors de la remise à l'air.

3.1.2.2 XPS sur W et WN

Les analyses XPS des couches de W et WN nous permettent de déterminer la composition chimique de ces matériaux sur les premiers nanomètres à partir de la surface.

✎ Analyse XPS du W

L'analyse XPS d'une couche de 10 nm de W révèle la présence de carbone (29%), d'oxygène (38%) et de tungstène (33%) (Figure 3-3). Une grande partie du carbone et de l'oxygène vient de la contamination de la plaque lors de la remise à l'air.

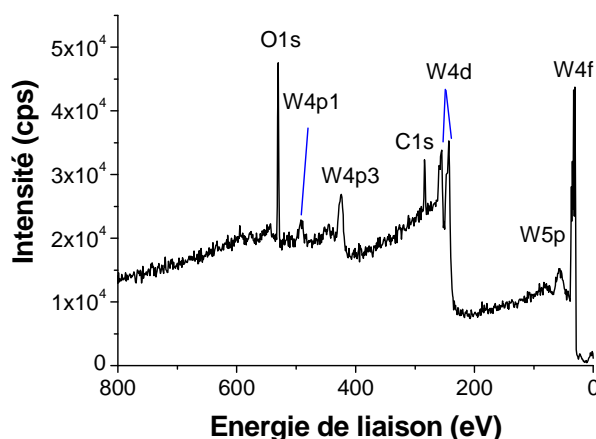
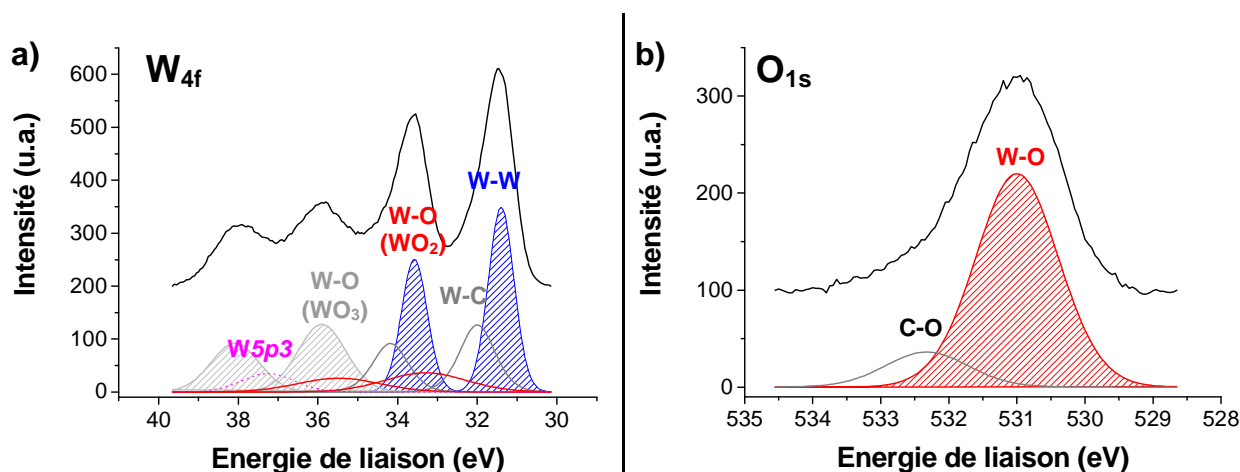


Figure 3-3 : Spectre XPS général de la référence W 10 nm

La déconvolution du pic de tungstène a été réalisée en fixant un décalage de 2,18 eV entre les composantes 7/2 et 5/2 des niveaux de cœur $W4f$. La position des pics donnée dans la suite du manuscrit correspondra à la position du pic 7/2. Un pic principal est observé sur le tungstène à 31,4 eV (Figure 3-4) qui est attribué au tungstène métallique^{5,6}.

Figure 3-4 : Spectres XPS a) du tungstène $W4f$ et b) de l'oxygène $O1s$ de la référence W 10 nm

La contribution à 32 eV qui est à l'origine de l'épaule dans le pic du tungstène métallique est attribuée à W-C. La présence de liaisons W-C provient du précurseur $W(CO)_6$ utilisé lors du dépôt du tungstène dont la décomposition ne serait pas totale. Il apparaît également deux composantes de type W-O caractéristiques des oxydes WO_2 et WO_3 du tungstène. La composante à 33,3 eV correspond à WO_2 et la composante à 35,9 eV correspond à WO_3 ^{6,7}. Le pic $W5p3$ est nécessaire pour la déconvolution du spectre du tungstène mais n'est bien sûr pas pris en compte pour la quantification. Il se situe à 5,85 eV du pic du W métallique^{6,8}.

Sur le spectre de niveau de cœur $O1s$, on peut voir deux pics dont le pic principal à 531 eV est attribué aux liaisons W-O. Cette contribution est très bien définie dans la littérature^{6,9,10,11,12}. Le second pic à 532,2 eV est, quant à lui, attribué aux liaisons C-O à la surface de la couche. La présence d'oxygène sous forme C-O est confirmée par la contribution à 286 eV observée sur le spectre $C1s$. Le spectre $C1s$ du carbone ne présente pas beaucoup d'intérêt et c'est pourquoi il n'est pas représenté. Il est composé de deux pics à

284,5 eV (C-C) et 286 eV (C-O) qui sont issus de la contamination de la plaque à l'air ambiant et aux passages dans les différentes chambres de transfert. Nous pouvons cependant noter l'absence de contribution W-C à 283 eV qui est trop faible vis-à-vis du carbone de pollution pour être pris en considération lors de la déconvolution des pics sur le logiciel de fit.

Grâce à l'XPS résolue en angle, nous avons une information supplémentaire sur l'évolution des concentrations des espèces en fonction de la profondeur d'analyse. La Figure 3-5-a présente les spectres du tungstène W_{4f} pour les angles $23,75^\circ$ (analyse en profondeur) et $76,25^\circ$ (analyse en surface). Nous pouvons alors étudier, en normalisant les intensités par rapport au pic du W métallique (à 31,4 eV), la variation de la composante oxydée (notamment de WO_3). La composante dominante en profondeur correspond à W-W qui se traduit donc par une couche de faible épaisseur de métal oxydé à la surface de notre matériau. B. Pelissier *et al.*¹³ ont calculé l'épaisseur de l'oxyde natif du tungstène par l'analyse XPS résolue en angle. Pour une plaque de W 10 nm qui est restée à l'air pendant 2 mois, les calculs par XPS ont montré que l'épaisseur de WO_3 est de 2,3 nm. En comparaison, une valeur de 2,4 nm a été trouvée en mesurant l'oxyde natif par XRR. Les résultats XPS et XRR, concernant l'épaisseur de l'oxyde natif, concordent donc parfaitement.

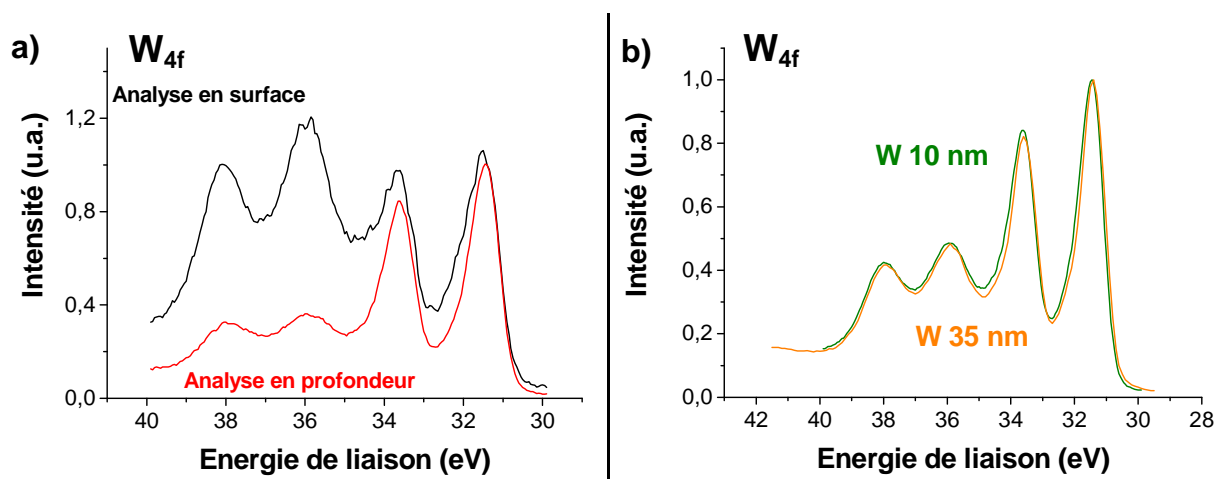


Figure 3-5 Spectres XPS du tungstène W_{4f} : a) résolu en angle et b) entre les échantillons 10 nm et 35 nm de W

Enfin, nous avons comparé les spectres du tungstène W_{4f} (Figure 3-5-b) pour les couches de W de 10 nm et 35 nm. Toutefois, cette comparaison n'est possible que dans la mesure où la profondeur sondée par XPS n'excède pas 10 nm dans le matériau d'épaisseur 35 nm. Ainsi, la couche analysée par XPS comprend, dans les deux cas, l'oxyde métallique en surface et une partie du W. Nous avons également normalisé les intensités des spectres par rapport au pic à 31,4 eV pour pouvoir comparer les deux échantillons. Les couches W 10 nm et 35 nm sont clairement identiques en termes de composition chimique. Nous retrouvons les mêmes liaisons dans le tungstène W_{4f} avec les mêmes proportions. Ces résultats confirment d'ailleurs les résultats XRR où les épaisseurs de la couche d'oxyde natif sont similaires.

🌀 Analyse XPS du WN

L'analyse d'une couche de 10 nm de WN révèle la présence de tungstène, d'azote, de carbone et d'oxygène. La composition de cette couche est reportée dans le Tableau 3-2.

	W	O	C	N	W-N (W4f) / W-N (N1s)
WN 10 nm	19 %	47,5 %	25 %	8,5 %	0,57
WN 35 nm	31 %	22,5 %	24,5 %	22 %	0,55

Tableau 3-2 : Concentration des espèces présentes dans la couche de WN après dépôt

La déconvolution du spectre du tungstène $W4f$ est plus délicate et fait apparaître cinq composantes (Figure 3-6-a). Le pic de W métallique est positionné à 31,4 eV avec le pic W-C décalé de +0,6 eV comme pour l'analyse XPS du W. La composante $W5p3$ à +5,85 eV du pic de W métallique est toujours nécessaire pour la déconvolution du spectre. Nous retrouvons également 2 pics correspondant à différents états de WN. Le pic situé à 32,9 eV correspond aux liaisons WN_2 ¹⁴. La composante principale de ce spectre est la composante oxydée WO_2N dont le pic est positionné à 35 eV \pm 0,2 eV. L'interprétation précise des pics du spectre $W4f$ pour le WN n'est pas très bien définie dans la littérature^{5,12,14,15,16}. Les spectres de l'oxygène et de l'azote ainsi que l'XPS en angle résolu nous ont permis de conforter notre jugement.

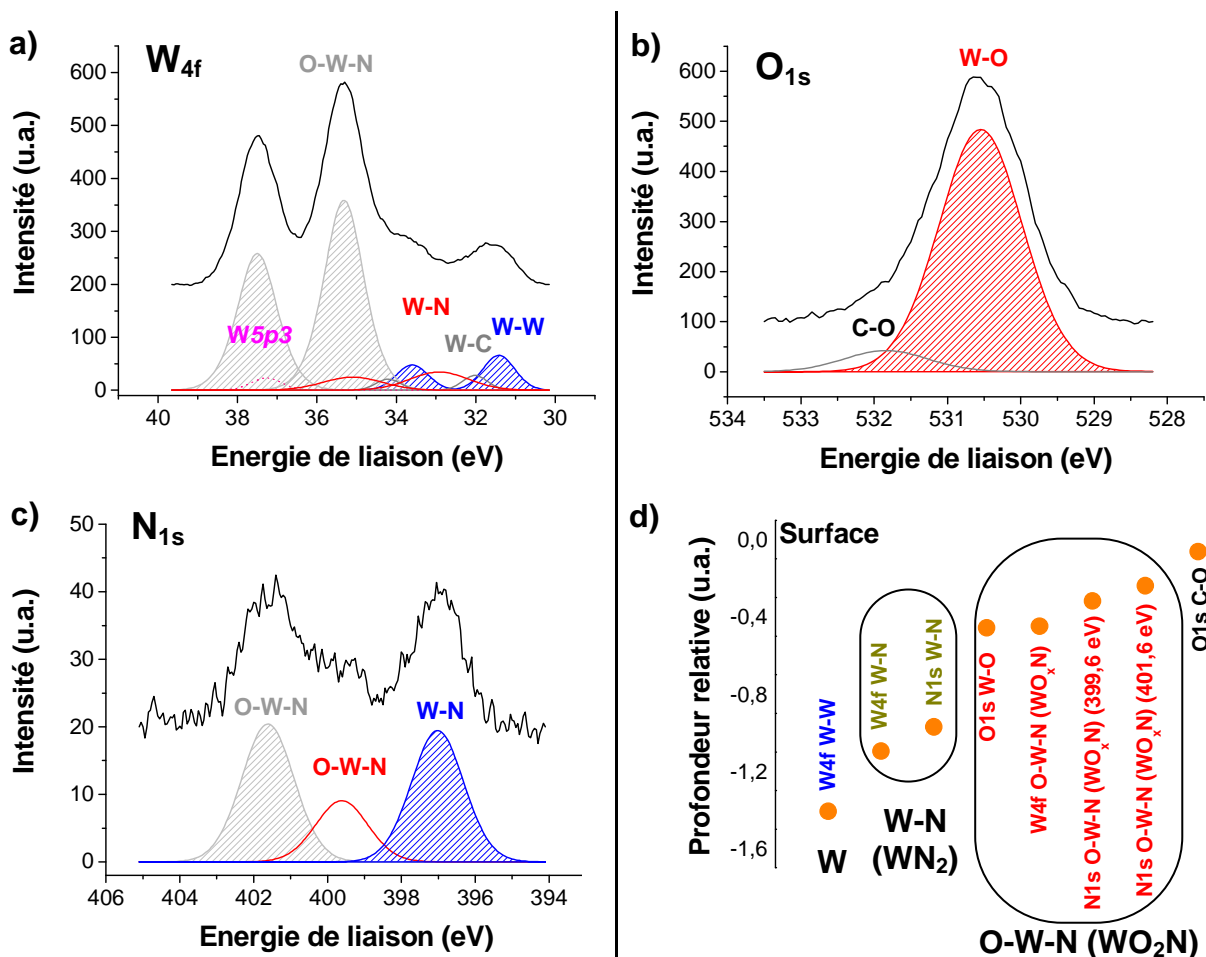
Figure 3-6 a)-b)-c) : Spectres XPS du a) tungstène $W4f$, b) de l'oxygène $O1s$ et c) de l'azote $N1s$ de la référence WN 10 nm

Figure 3-6 d) : Position relative en profondeur de chaque contributions du spectre XPS ; Le haut du graphe correspondant à la surface de l'échantillon analysé

Sur le spectre de l'oxygène $O1s$ (Figure 3-6-b), nous retrouvons la même caractéristique que pour l'étude de W mais avec un décalage négatif de la composante principale qui se positionne ici à 530,5 eV (au lieu de 531 eV). La stœchiométrie de l'oxyde

de tungstène a changé d'un environnement principal de type WO_3 vers un environnement principal de type WO_2 ¹¹.

Le spectre de l'azote $\text{N}1s$ (Figure 3-6-c) présente trois composantes. La composante principale à $397,1 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ est clairement identifiée dans la littérature^{15,16} et est la signature des liaisons WN_2 . Le rapport de la quantification de W-N provenant du spectre du tungstène sur celle provenant du spectre de l'azote vaut environ 0,5 et vient confirmer la stœchiométrie de ce nitrure de tungstène (Tableau 3-2). Le pic à $399,6 \text{ eV}$ est attribué à un environnement de type WN_xO_y ^{12,15}. Et enfin, la contribution à $401,6 \text{ eV}$ est également la signature d'un milieu WN_xO_y avec un environnement plus riche en oxygène d'où ce décalage vers les hautes énergies de liaison. L'origine de ce pic n'est pas bien définie dans la littérature et reste très discutable.

Grâce à l'XPS résolue en angle, nous pouvons tracer, de manière qualitative, la profondeur relative des différentes composantes de notre couche analysée (Figure 3-6-d). Ce graphique nous donne une information sur la répartition des composantes par rapport à la surface. Nous pouvons dès lors observer que la distribution des différentes contributions est en parfaite corrélation avec les hypothèses avancées lors de la discussion sur la déconvolution des spectres XPS du WN. Nous retrouvons en surface la pollution en carbone de type C-O. Puis, sur le même niveau, sont représentées les diverses contributions qui définissent l'oxydation du nitrure de tungstène. La composante à $401,6 \text{ eV}$ du spectre de l'azote se situe proche de la surface et définit donc bien le degré d'oxydation le plus élevé de notre couche. Sous cette couche d'oxyde métallique, se positionne le nitrure de tungstène. Enfin, le tungstène métallique est essentiellement présent sur les premiers nanomètres de dépôt du WN.

Tout comme pour le W, l'analyse XPS résolue en angle nous a permis de comparer les spectres $\text{W}4f$ pour les angles $23,75^\circ$ et $76,25^\circ$ (Figure 3-7). Contrairement au W, la contribution principale pour l'analyse en profondeur est la composante oxydée WO_2N du WN. Cette observation rejoint les résultats obtenus par XRR où plus de la moitié de la couche est oxydée. En définitive, les couches de WN de 10 nm sont très sensibles à la contamination atmosphérique et il en résulte donc une couche de métal oxydé d'épaisseur importante.

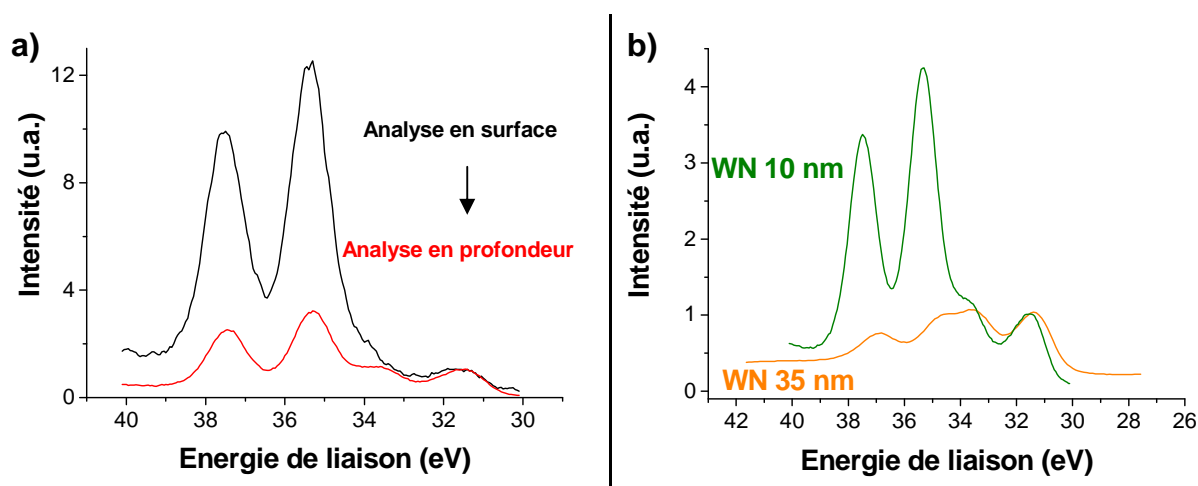


Figure 3-7 : Spectres XPS du tungstène $\text{W}4f$: a) résolu en angle et b) entre les échantillons 10 nm et 35 nm de WN

Enfin, nous avons comparé les spectres du tungstène $\text{W}4f$ (Figure 3-5-b) pour les couches de WN fin et épais (respectivement 10 nm et 35 nm). Nous avons normalisé les

intensités des spectres par rapport au pic de tungstène métallique à 31,4 eV pour pouvoir comparer les états oxydés du métal. La couche de WN épais est clairement moins oxydée que la couche de WN fin. La couche épaisse de WN apparaît nettement plus stable vis-à-vis de l'oxydation. Ces résultats confirment d'ailleurs les analyses XRR où l'épaisseur de la couche d'oxyde natif modélisé pour le WN 35 nm est de 2 nm environ (contre 5 nm environ pour le WN 10 nm). Cependant, la quantification des différentes contributions pour le WN 35 nm nous montre que la stœchiométrie de WN est identique entre les dépôts épais et minces (Tableau 3-2). Le dépôt de WN est donc de type WN₂. Au-delà de 10 nm, la couche de WN semble moins sensible à l'oxydation métallique lors de la remise à l'air.

Il faudra tenir compte de l'ensemble de ces considérations pour nos études de cinétiques et de gravure de grille, l'identification précise des couches W et WN nous facilitant l'interprétation des résultats. Pour conclure sur les analyses XPS du W et du WN, toutes les références des positions des pics ont été répertoriées dans le Tableau 3-3.

Eléments	W4f _{7/2}	N1s	O1s	C1s	Réf.
W métal	31,4	-	-	-	5, 6
W-C	32	-	-	283	6
W-O (WO ₂)	33,3	-	530,5	-	6, 7, 11
W-O (WO ₃)	35,9	-	531	-	6, 7, 8, 10, 11, 12
W-N (WN ₂)	32,9	397 – 397,2	-	-	14, 15, 16
O-W-N (WO ₂ N)	35	399,6 – 401,6	530,5	-	12, 15
C-O	-	-	532 – 532,3	285,8 - 286	6

Tableau 3-3 : Energies de liaisons (eV) des différentes contributions

3.1.3 Caractérisation des matériaux intégrés W et WN

3.1.3.1 Les empilements de grille étudiés

Au cours de cette thèse, trois lots de 12 plaques étaient dédiés à l'optimisation des procédés de gravure de grille métallique à base d'alliage de tungstène. Les empilements définis pour chaque lot sont les suivants :

- ∞ Polysilicium/TiN/WN/HfSiO
- ∞ Polysilicium/TiN/W/HfO₂
- ∞ Polysilicium/TiN/WN/HfO₂

Le schéma de la Figure 3-8 représente l'empilement de grille étudié :

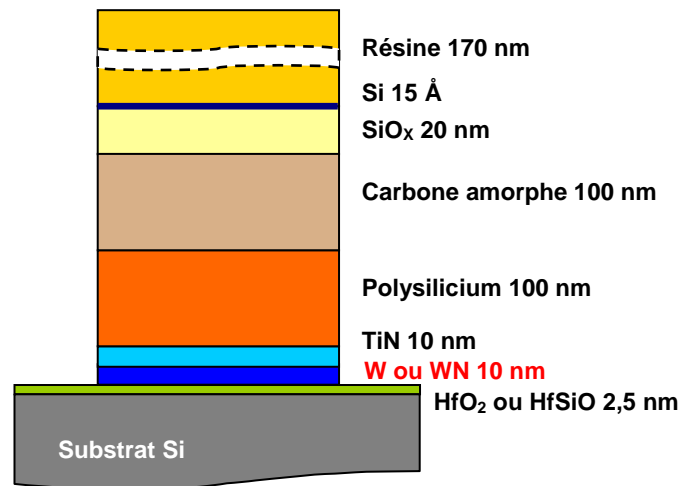


Figure 3-8 : Empilement utilisé pour la gravure de grille métallique

L'empilement de grille est donc réalisé de la manière suivante. Après une préparation de surface du substrat de silicium (ou substrat SOI), le matériau high-k est déposé sur un oxyde interfacial. HfO₂¹⁷ et HfSiO sont déposés par la technique MOCVD (« *Metal-Organic Chemical Vapor Deposition* »).

La première couche métallique de 10 nm d'alliage de tungstène est ensuite déposée (méthode décrite dans les parties 3.1.1.1 et 3.1.1.2). Une couche de 10 nm de nitrure de titane (TiN) est alors déposée entre le polysilicium et le W (ou WN) par PVD (*Physical Vapor Deposition*). Cette technique de dépôt consiste à pulvériser une cible de titane par un flux d'ions dans une atmosphère azotée. Cette seconde couche métallique est utilisée afin d'éviter la formation d'un siliciure de tungstène lors du dépôt du polysilicium. L'insertion de TiN comme barrière de diffusion entre le polysilicium et le tungstène est d'ailleurs fréquemment employée¹⁸ pour les composants mémoire où les empilements sont de type : W/TiN/polysilicium.

On dépose ensuite 100 nm de polysilicium par RTCVD (« *Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition* ») à 720 °C dans un mélange gazeux Si₂H₆/N₂. Dans le cas du WN, les plaques mises à disposition au cours de cette thèse ont subi ensuite une implantation phosphore (dopage de type N) à dégénérescence après le dépôt du polysilicium. L'intérêt de l'implantation est de pouvoir diminuer la résistivité du polysilicium¹⁹.

Sur ces empilements, des motifs sont définis par photolithographie. Avec la constante réduction des dimensions des motifs, l'épaisseur de la résine servant de masque diminue pour minimiser le facteur d'aspect des structures (hauteur de la grille/largeur des espaces entre deux motifs). Cependant, l'épaisseur minimum de résine est aussi définie par le budget résine nécessaire pour graver l'empilement. Pour éviter ce type de compromis, une approche multicouche est utilisée pour définir les motifs sur nos plaques 300 mm : résine/couche anti-réfléctive/carbone amorphe.

Les motifs sont définis par lithographie optique dans une résine photosensible insolée à $\lambda=193$ nm (JSR1682). Les plus petits motifs obtenus ont une largeur de 80 nm et l'épaisseur de résine est de 170 nm. Toutefois, il est indispensable d'utiliser une couche anti-réfléchissante sous la résine pour éviter la réflexion des UV à 193 nm à la surface du carbone amorphe. En effet, ces réflexions conduiraient à une dégradation des motifs insolés dans la résine. Cette couche anti-réfléchissante de 20 nm (DARC, « *Dielectric Anti-Reflective* »

Coating ») est déposé par PECVD (« *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* »). Enfin, la couche de carbone amorphe de 100 nm est déposée par PECVD à 400 °C sur le polysilicium.

3.1.3.2 Analyse TEM des couches TiN/W (WN) et poly-Si/TiN/W (WN)

Après la caractérisation des plaques W et WN après dépôt, nous avons voulu caractériser les métaux intégrés dans l'empilement de grille. Plusieurs techniques ont été utilisées mais seules les observations TEM ont pu donner des résultats exploitables. Les techniques avec abrasion ionique (SIMS²⁰ : Spectrométrie de masse à ionisation secondaire et XPS avec canon ionique²¹) ont tendance à modifier les propriétés chimiques et physiques de la surface des matériaux. Ces perturbations, plus ou moins profondes, ont pour conséquence d'altérer les résultats.

L'objectif majeur des observations TEM est de contrôler l'impact des dépôts TiN et polysilicium sur les couches de W et WN. Pour cela, quatre échantillons ont été analysés dont les empilements étaient les suivants :

- ∞ Poly-Si/TiN/WN/HfO₂
- ∞ Poly-Si/TiN/W/HfO₂
- ∞ TiN/WN/HfO₂
- ∞ TiN/W/HfO₂

Les images TEM acquises ont été combinées avec l'EFTEM (filtre en image) afin de suivre plus précisément la répartition de l'oxygène dans les couches métalliques (annexe C). En effet, nous venons de montrer, par XPS et XRR, l'écart important qui existe entre les oxydes surfaciques des couches W et WN 10 nm. Il est donc important de vérifier l'impact de cette couche d'oxyde sur l'intégration des alliages de tungstène dans les empilements de grille.

∞ Analyse de l'empilement poly-Si/TiN/W/HfO₂

Les Figure 3-9 et Figure 3-10 représentent les images TEM des empilements respectifs TiN/W/HfO₂ et poly-Si/TiN/W/HfO₂, les images filtrées en énergie (pour observer l'oxygène) ainsi que la répartition spatiale de l'oxygène dans ces couches. Afin de pouvoir comparer les spectres de manière qualitative, nous avons normalisé les spectres par rapport au pic d'intensité de l'oxygène atteint pour le diélectrique de grille HfO₂+SiO₂.

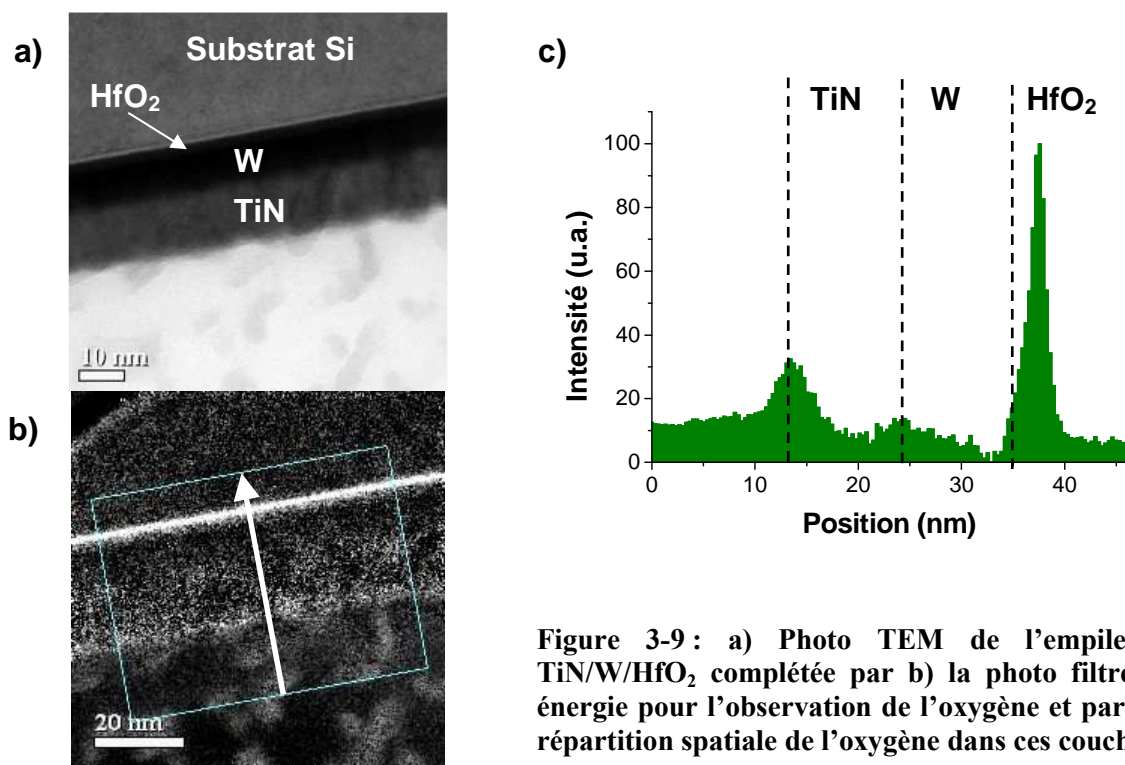


Figure 3-9 : a) Photo TEM de l'empilement TiN/W/HfO₂ complétée par b) la photo filtrée en énergie pour l'observation de l'oxygène et par c) la répartition spatiale de l'oxygène dans ces couches

Nous pouvons ainsi distinguer, sur la répartition spatiale de l'oxygène dans l'empilement TiN/W, l'oxyde natif de TiN (Figure 3-9). En effet, après le dépôt du métal, la plaque est remise à l'air et le métal s'oxyde. La fine couche d'oxyde de tungstène en surface du matériau, révélée par XRR et XPS n'est pas très marquée à l'interface entre W et TiN.

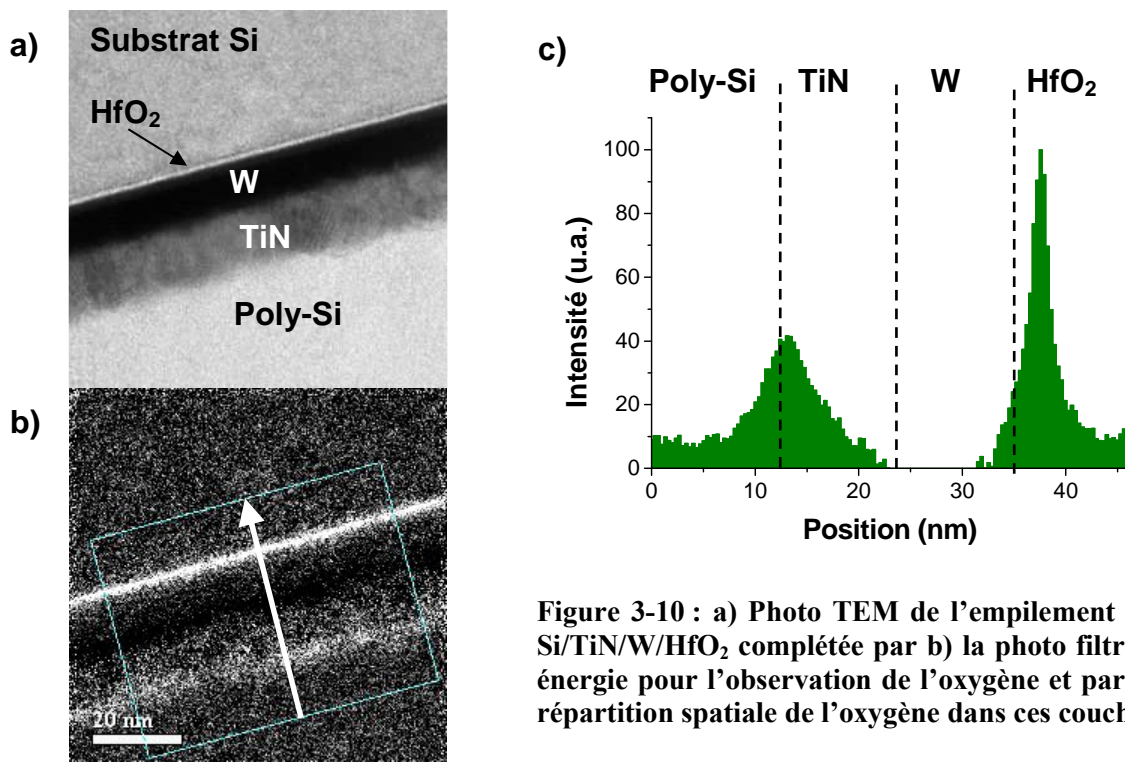


Figure 3-10 : a) Photo TEM de l'empilement poly-Si/TiN/W/HfO₂ complétée par b) la photo filtrée en énergie pour l'observation de l'oxygène et par c) la répartition spatiale de l'oxygène dans ces couches

Après le dépôt du polysilicium (Figure 3-10), les modifications de la bicouche métallique sont négligeables. L'oxyde de titane à l'interface entre le poly-Si et le TiN est

toujours bien marqué mais semble plus diffus dans l'ensemble de la couche TiN. Au regard de la Figure 3-10-c, le tungstène paraît, quant à lui, privé d'oxygène. Il est intéressant à présent de comparer ces résultats avec ceux de WN.

🌀 Analyse de l'empilement poly-Si/TiN/WN/HfO₂

Les Figure 3-11 et Figure 3-12 représentent les images TEM des empilements respectifs TiN/WN/HfO₂ et poly-Si/TiN/WN/HfO₂, les images filtrées en énergie (pour observer l'oxygène) ainsi que la répartition spatiale de l'oxygène dans ces couches. Les spectres sont également normalisés par rapport au pic d'oxygène atteint pour le diélectrique de grille HfO₂+SiO₂ afin de comparer ces deux résultats avec les résultats sur le W.

Nous observons, après dépôt TiN, une présence significative d'oxygène dans le TiN. Nous attribuons ce résultat à la diffusion de l'oxygène provenant de la couche supérieure de WN. La prévision de réactions formulée à partir du diagramme d'Ellingham^{22,23} (annexe E) nous permet de conforter cette hypothèse.

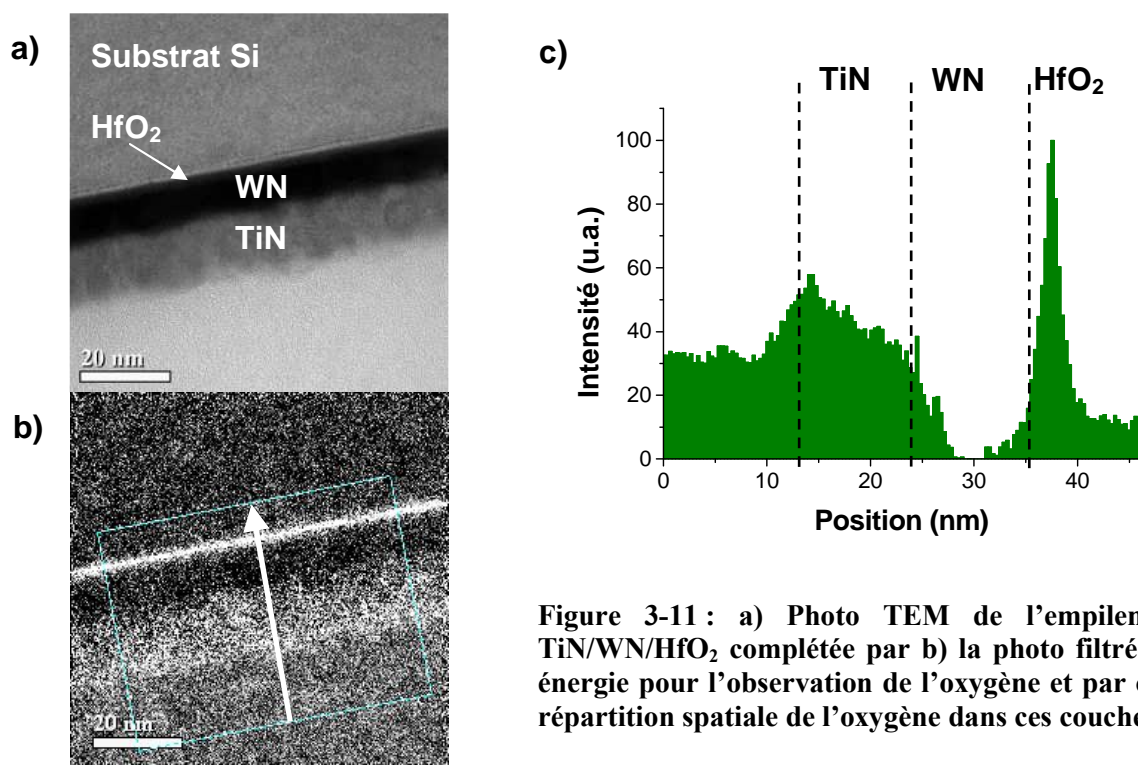
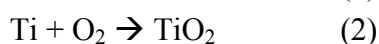


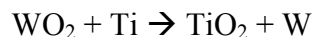
Figure 3-11 : a) Photo TEM de l'empilement TiN/WN/HfO₂ complétée par b) la photo filtrée en énergie pour l'observation de l'oxygène et par c) la répartition spatiale de l'oxygène dans ces couches

Le diagramme d'Ellingham représente, pour un couple métal-oxyde donné, la variation de l'énergie libre standard ΔG° en fonction de la température, pour la réaction d'oxydation d'un métal par une mole d'oxygène.

Considérons maintenant les deux couples métal/oxyde associées aux réactions suivantes :



D'après le diagramme d'Ellingham (annexe E), on a, à toute température, $\Delta G^\circ_{1(\text{T})} \gg \Delta G^\circ_{2(\text{T})}$ (la courbe d'Ellingham du couple W/WO₂ est nettement au dessus de celle de Ti/TiO₂). Considérons la réaction suivante, dont le bilan correspond à (2) - (1), et qui est la réduction de l'oxyde de tungstène par le titane :



La variation de l'enthalpie libre standard de cette réaction est : $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_1$. Comme $\Delta G^\circ_{1(\text{T})} \gg \Delta G^\circ_{2(\text{T})}$, alors $\Delta G^\circ \ll 0$. Ainsi, la réaction ci-dessus est totale de la gauche vers la droite, donc le titane réduit totalement l'oxyde de tungstène, quelle que soit la température.

Ces considérations thermodynamiques nous permettent de dégager la tendance suivante : lors du dépôt de TiN, le titane « absorbe » l'oxygène présent à la surface de WN pour créer un oxyde de titane. La couche TiN laisserait donc place à une couche de TiNO_x pendant que la couche de WN voit sa couche d'oxyde surfacique s'appauvrir en oxygène.

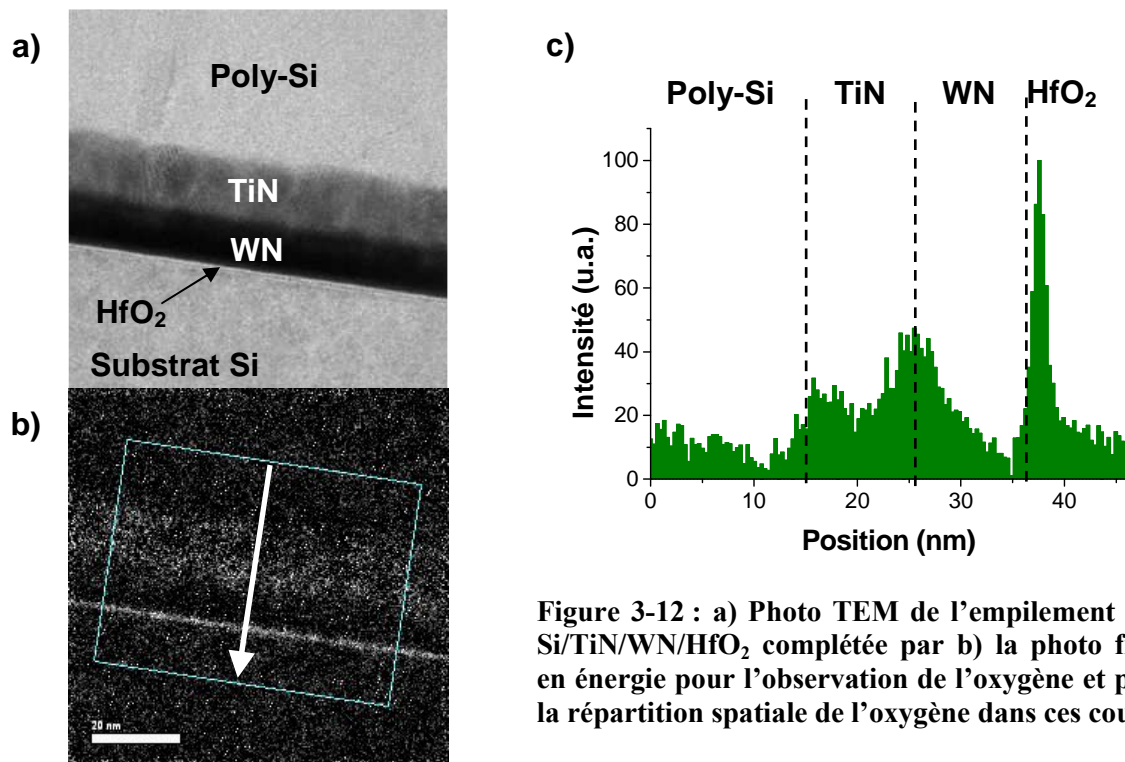


Figure 3-12 : a) Photo TEM de l'empilement poly-Si/TiN/WN/HfO₂ complétée par b) la photo filtrée en énergie pour l'observation de l'oxygène et par c) la répartition spatiale de l'oxygène dans ces couches

Si on se focalise à présent sur la Figure 3-12, nous pouvons observer, après dépôt du polysilicium, une légère diffusion de l'oxygène du haut du TiN dans l'ensemble de la couche de TiN. Cette diffusion peut avoir lieu lors du dépôt de polysilicium à 720 °C. Nous resterons quand même prudents sur l'interprétation de ce résultat et la comparaison entre les échantillons à base de WN avant et après dépôt du polysilicium. En effet, la préparation de l'échantillon TiN/WN peut induire une contamination en oxygène de la couche de nitrure de titane et fausser ainsi les résultats.

En définitive, les deux empilements de grille étudiés au cours de cette thèse sont différents en deux points :

- Premièrement, les empilements se distinguent par la nature de l'alliage de tungstène intégré. Nous avons précédemment cité les différences physico-chimiques entre les deux métaux à travers les caractérisations XRR et XPS.
- Deuxièmement, nous distinguons deux TiN finalement très différents suivant le métal sous-jacent. Dans le cas du W, le TiN présente un oxyde natif à l'interface avec le polysilicium. Dans le cas du WN, le nitrure de titane est globalement oxydé.

Nous verrons à travers le développement des procédés de gravure de grille comment ces différences mises en avant dans les métaux vont guider nos choix stratégiques.

3.2 Etat de l'art de la gravure des alliages de tungstène

La gravure du tungstène est étudiée depuis de nombreuses années par les industriels et les laboratoires. En effet, le tungstène et ses alliages sont largement employés en microélectronique car ils présentent d'excellentes propriétés physiques, en particulier une stabilité thermique élevée et une faible résistivité¹.

On retrouve le tungstène et ses alliages dans de nombreuses applications *back-end* et *front-end*. Notamment pour la réalisation des interconnexions et des vias^{7,24,25,26,27,28,29,30}, le tungstène est beaucoup utilisé car il présente l'avantage de pouvoir être déposé de manière sélective sur Si vis-à-vis de SiO₂³¹. La gravure du tungstène pour le *front-end* a également été largement étudiée. En effet, le métal est employé : dans les empilements des mémoires DRAM^{32,33,34}, dans les empilements des transistors HEMT (*High Electron Mobility Transistor*) pour des applications hyperfréquences^{35,36,37,38}, pour les électrodes métalliques^{39,40,41} mais aussi pour la fabrication de structures en réseaux pour des applications optiques⁴².

Ces diverses applications impliquent différentes structures où les contraintes sur la gravure du tungstène vont être totalement différentes. Suivant la nature du masque et de la couche d'arrêt, les chimies utilisées pour la gravure du tungstène varient. Par exemple, pour la gravure des interconnexions et des vias, où les couches de tungstène sont épaisses (plusieurs centaines de nanomètres), les chimies à base de fluor sont généralement employées car elles permettent d'avoir des vitesses de gravure élevées^{7,24,25,27,28}. Un gaz additif est souvent utilisé pour contrôler le profil dans la couche de tungstène ou pour augmenter la vitesse de gravure du métal et la sélectivité par rapport à la couche d'arrêt.

Cependant, les chimies à base de fluor sont très peu utilisées pour la gravure des alliages de tungstène intégrés dans les structures DRAM^{32,33,34}, car elles présentent une sélectivité W/poly-Si très faible. Les chimies à base de chlore sont plus appropriées et l'ajout d'O₂ permet d'augmenter la vitesse de gravure du W.

L'empilement proposé au cours de cette thèse (cf. 3.1.3.1) est encore différent de tous les empilements possibles étudiés à travers ces diverses applications. Les parties suivantes de ce chapitre sont donc consacrées au développement du procédé de gravure pour cette nouvelle structure.

3.3 Analyse des plasmas de chimie halogénée pour la gravure des alliages de tungstène

L'objectif de cette étude est de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de la gravure du W et du WN dans des plasmas de chimie halogénée usuellement employés pour la gravure des matériaux en front-end. Ces chimies sont typiquement : Cl_2 , HBr , NF_3 , SF_6 et CF_4 . Dans un premier temps nous proposons une étude des cinétiques de gravure du W et WN que nous comparons ensuite aux cinétiques de gravure de HfO_2 et HfSiO . L'impact de l'énergie des ions sur les vitesses de gravure est analysé en faisant varier la tension de polarisation appliquée au substrat.

3.3.1 Etude des cinétiques de gravure du W et du WN en chimie classique

Notre étude a été menée sur des substrats 300 mm de W et WN épais déposés par MOCVD sur un oxyde épais (200 nm). Les plasmas étudiés sont des plasmas de HBr , CF_4 , Cl_2 , NF_3 et SF_6 (avec un débit constant de 50 sccm). Les conditions de gravure ont été fixées à 10 mTorr pour la pression, 500 W pour la puissance source, 60 °C pour la température du substrat. Nous avons fait varier la tension de polarisation de 0 V à 100 V. Avant la gravure du métal, les plaques de W et WN sont analysées par XRR pour mesurer les épaisseurs des couches métalliques.

Pour s'affranchir de la couche d'oxyde de 2 nm présente sur les plaques de W et WN épais, une étape dite de breakthrough (BT) a été introduite avant la gravure du métal. Cette étape a été réalisée dans les conditions suivantes : Cl_2 50 sccm, tension de polarisation 30 V, puissance source 500 W, pression 10 mTorr, température du substrat 60 °C et temps fixe de 20 secondes. Dans ces conditions, nous maîtrisons la gravure de l'oxyde métallique avec un arrêt dans le métal. La gravure de cette couche d'oxyde métallique est vérifiée systématiquement par l'émission optique du plasma en suivant les raies chlore (longueur d'onde : 726 nm) et oxygène (longueur d'onde : 777 nm) comme l'illustre la Figure 3-13. La chute de la raie d'oxygène, après 10 secondes, montre la fin de gravure de l'oxyde métallique. Pour connaître l'épaisseur de métal restant après un BT de 20 secondes, une mesure par XRR sur une plaque W et WN a été réalisée juste après gravure afin de limiter la réoxydation de la plaque sous atmosphère ambiante. Les vitesses de gravure du W et WN ont ensuite été calculées après une gravure totale du métal. La fin de gravure du métal est déterminée par interférométrie en suivant la raie à 230 nm (Figure 3-13).

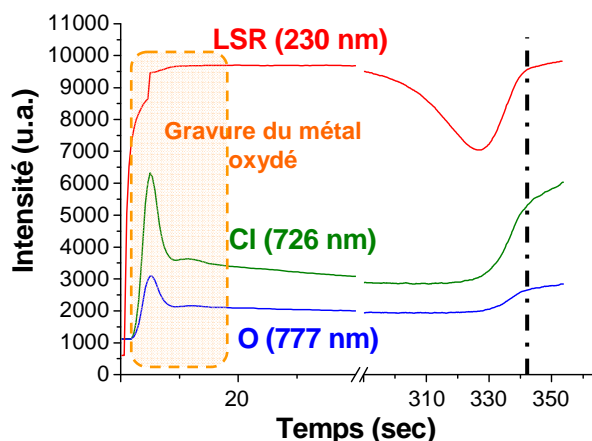


Figure 3-13 : Emission optique et interférométrie pour le suivi de la gravure du W. (Gravure Cl_2 50 sccm, puissance source 500 W, pression 10 mTorr et tension de polarisation 30 V)

La Figure 3-14 présente l'évolution des vitesses de gravure du a) W et du b) WN en fonction de la tension de polarisation et des différentes chimies de gravure :

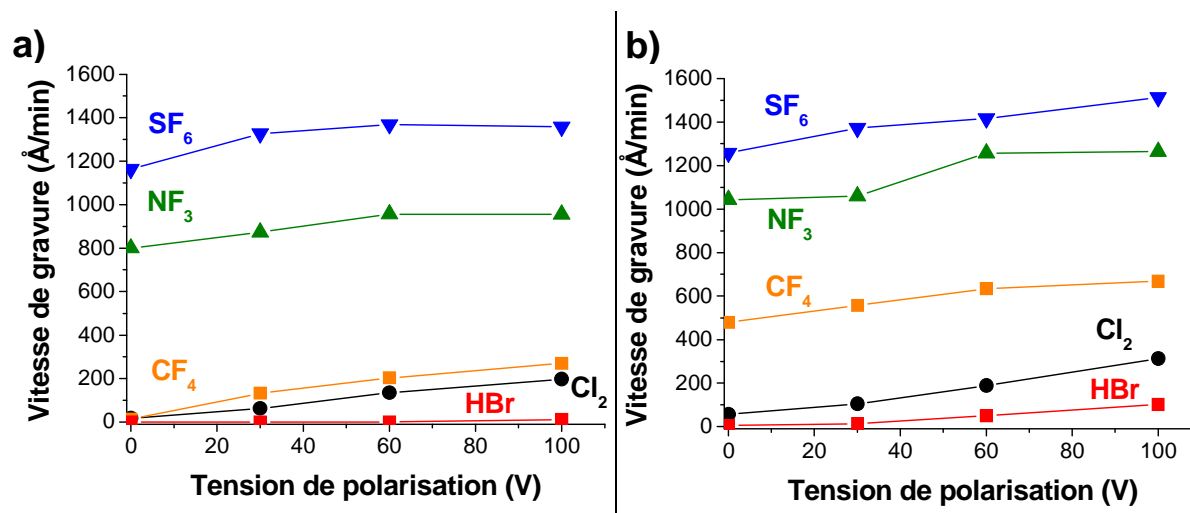


Figure 3-14 : Evolution des vitesses de gravure du a) W et du b) WN pour les chimies HBr, Cl_2 , CF_4 , NF_3 et SF_6 en fonction de la tension de polarisation.

Tout d'abord, les différences entre les vitesses de gravure mesurées ci-dessus pour la chimie chlore, la chimie brome et les chimies fluorées sont assez bien corrélées avec les températures d'évaporation des produits de gravure dont les valeurs sont données dans le Tableau 3-4. Ces valeurs ont été calculées à pression atmosphérique (760 torr). Elles ne sont donc pas représentatives des réactions chimiques qui ont lieu dans le réacteur de gravure en présence d'un plasma mais donnent des indications utiles sur la réactivité des espèces chlorées, bromées et fluorées vis-à-vis du tungstène.

Produits de gravure	Température d'évaporation (°C)	Référence
WF ₆	17	43
WOF ₄	186	43
WOCl ₄	227	43
WCl ₅	275	33
WCl ₆	347	33
WBr ₆	333	44
WO ₂	1730	43
WO ₃	1837	43

Tableau 3-4 : Températures d'évaporation des produits à base de tungstène

Ainsi, la vitesse de gravure du W (WN) dépend **en partie** de la température d'évaporation des produits de gravure. Nous remarquons cependant que les vitesses de gravure en CF₄ sont plus faibles qu'en SF₆ ou NF₃. Dans ce cas précis, il existe une compétition entre la gravure du métal et le dépôt d'espèces fluorocarbonées. Cette compétition gravure/dépôt fluorocarboné a déjà été largement étudiée, notamment lors de la gravure du silicium en CF₄ ⁴⁵. Le spectre XPS du carbone C1s, après gravure partielle du W en CF₄, montre bien la présence des pics CF₃, CF₂, CF et C-CF_x représentatifs de la présence d'espèces fluorocarbonées à la surface du métal (Figure 3-15).

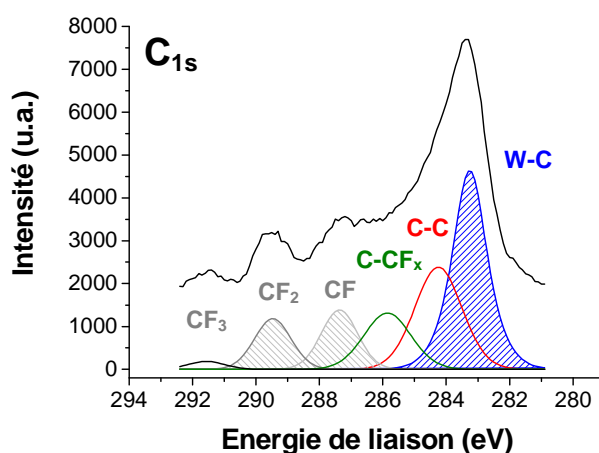


Figure 3-15 : Spectres XPS du carbone C1s après gravure partielle du W en CF₄

La surface de W après le plasma de CF₄ est composée de 46% de tungstène, 19% de carbone, 27% de fluor et 1% d'oxygène. L'épaisseur de la couche CF_x n'est donc pas négligeable et freine la gravure du métal.

Sur la Figure 3-14, nous notons également que les vitesses de gravure du métal en plasma SF₆ et NF₃ sont peu sensibles aux variations de la tension de polarisation, c'est-à-dire peu sensibles à l'énergie des ions, ce qui montre que la gravure du tungstène en chimie fluorée est de nature chimique. Sans évoquer le dépôt de couche fluorocarbonée, la différence de vitesse de gravure entre les chimies CF₄, NF₃ et SF₆ est directement liée à la différence de concentration de fluor atomique présent dans la phase gazeuse. La concentration de fluor atomique dans ces trois plasmas a été déterminée par actinométrie. Pour cette étude, nous avons appliqué les mêmes conditions plasma dans le réacteur mais sans plaque et sans appliquer de polarisation au substrat. On peut ainsi évaluer la concentration de fluor atomique présente dans le plasma uniquement, sans perturbation externe (gravure du substrat). La Figure 3-16 présente ces résultats.

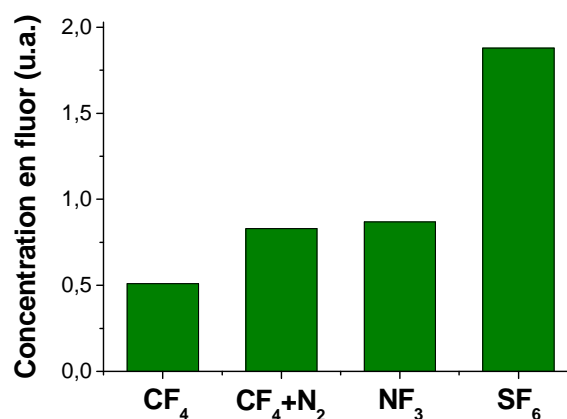


Figure 3-16 : Evolution de la concentration en fluor atomique dans le plasma en fonction de la chimie employée

Les résultats obtenus sont en accords avec les vitesses de gravure du W (WN). La concentration de fluor atomique dans la phase gazeuse du plasma joue donc un rôle important sur la vitesse de gravure du W (WN) et vient confirmer la nature chimique de la gravure du tungstène (nitrure de tungstène).

Concernant les plasmas Cl₂, la vitesse de gravure du W (WN) dépend fortement de la tension de polarisation, indiquant que la gravure du tungstène en chlore est assistée par le bombardement ionique. Concernant les plasmas HBr, les vitesses de gravure du W et du WN sont très faibles. On atteint une vitesse de gravure du WN de seulement 100 Å/min pour une tension de polarisation de 100 V. Cette chimie présente donc peu d'intérêt pour la gravure des alliages de tungstène car à tension de polarisation élevée, la sélectivité métal/high-k est très faible. La gravure du métal en chimie HBr provient de la pulvérisation du matériau par les ions tout comme pour la gravure du matériau high-k⁴⁶. Cette solution est donc écartée pour la suite de l'étude.

Pour mieux visualiser l'impact du bombardement ionique sur la gravure des alliages de tungstène, nous avons représenté, pour chaque chimie, l'augmentation de la vitesse de gravure du W et du WN (en %) entre une gravure à 30 V et à 100 V de tension de polarisation (Figure 3-17). Nous pouvons ainsi mieux nous rendre compte de la nature physique de la gravure du W (WN) dans les chimies Cl₂ et HBr, tandis que la gravure du W (WN) dans les chimies SF₆ et NF₃ est de nature chimique. Pour la chimie CF₄, et notamment pour la gravure du W, il y a une compétition entre le dépôt de couche fluorocarbonée et la gravure chimique en fluor.

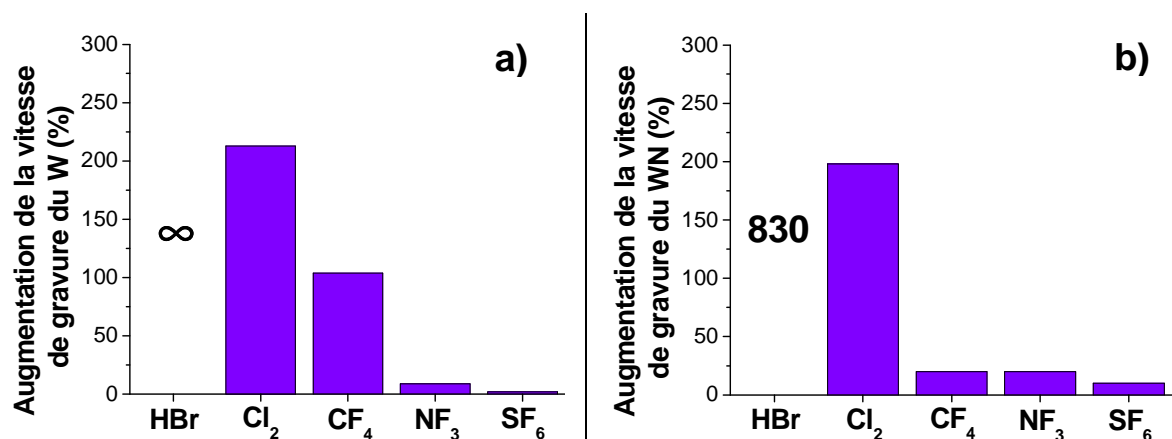


Figure 3-17 : Augmentation en pourcentage de la vitesse de gravure a) du W et b) du WN pour une augmentation de la tension de polarisation de 30 V et à 100 V

Enfin, si nous comparons l'étude du W et du WN, nous remarquons que les vitesses du WN sont légèrement plus élevées. Nous attribuons cette augmentation de vitesse de gravure à deux causes.

D'une part, le matériau WN est moins dense que le W : la masse totale de métal à graver est plus faible et nous pouvons donc nous attendre à des vitesses de gravure plus élevées.

D'autre part, la présence d'azote dans le matériau permet de dissocier davantage les plasmas fluor⁴⁷. En augmentant ainsi la concentration de fluor dans la phase gazeuse du plasma, on augmente la vitesse de gravure du métal. Lee *et al*⁴⁷ ont présenté l'azote comme étant un accélérateur de la dissociation du SF₆ dans les plasmas SF₆/N₂ à travers la réaction suivante : $N + SF \rightarrow NS + F$. L'actinométrie nous a permis de vérifier cette hypothèse pour les plasmas de CF₄ où l'impact du type de matériau à graver est le plus flagrant (il y a un facteur 3 entre les vitesses de gravure du W et du WN). Pour cela, nous avons comparé la concentration de fluor atomique présent dans la phase gazeuse d'un plasma de CF₄ avec un plasma de CF₄ + 10 sccm de N₂ (Figure 3-16). Le plasma de fluor, avec l'ajout d'azote, présente bien une concentration en fluor atomique plus importante (facteur 1,6 entre un plasma CF₄ et CF₄+N₂). Nous pouvons donc conclure que la présence d'azote dans le métal, libéré dans la phase gazeuse du plasma, favorise la dissociation du fluor dans le plasma et permet d'augmenter la vitesse de gravure du WN qui est sensible au taux de fluor présent dans le plasma.

3.3.2 Etude de la sélectivité métal/high-k

Pour déterminer les sélectivités métal sur matériau high-k dans les chimies typiquement utilisées, nous avons étudié les vitesses de gravure des matériaux HfO₂ et HfSiO (les deux matériaux high-k intégrés dans les lots d'étude) dans les mêmes conditions expérimentales que pour la gravure des alliages de tungstène. Les épaisseurs de HfO₂ et HfSiO sont de l'ordre de 2,5 nm et ont été préalablement mesurées par ellipsométrie. Pour évaluer les vitesses de gravure des matériaux, nous avons effectué une gravure complète de ces matériaux avec une détection de fin d'attaque par émission optique du plasma.

La Figure 3-18 présente l'évolution des vitesses de gravure de a) HfO₂ et b) HfSiO en fonction de la tension de polarisation et des différentes chimies standard.

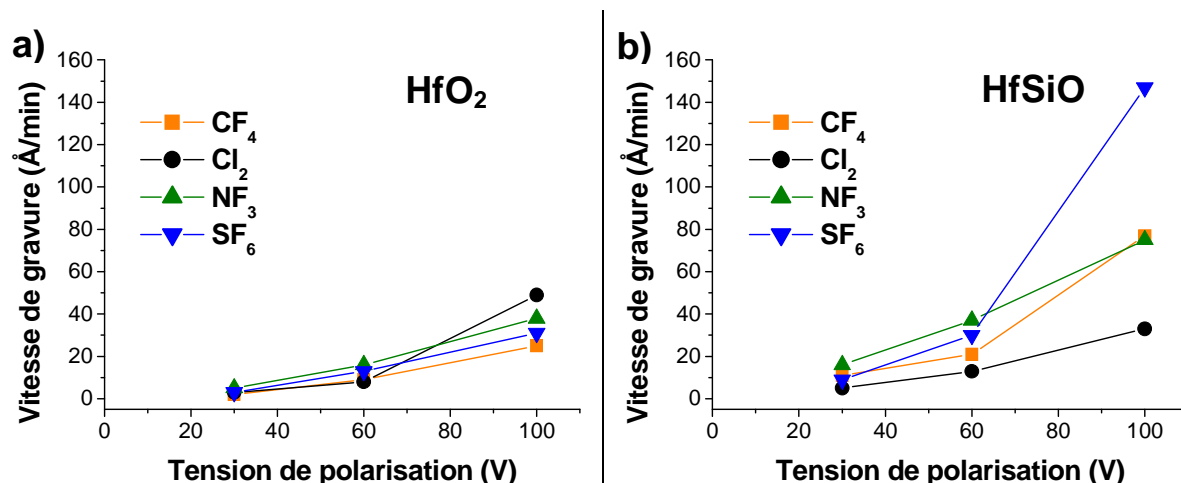


Figure 3-18 : Evolution des vitesses de gravure du a) HfO₂ et du b) HfSiO pour les chimies Cl₂, CF₄, NF₃ et SF₆ en fonction de la tension de polarisation

Quelle que soit la chimie utilisée, la vitesse de gravure du diélectrique de grille est fortement dépendante de l'énergie des ions appliquée et confirme les travaux de J. Chen *et al*⁴⁶ sur la gravure des matériaux high-k HfO₂, HfAlO, HfON et HfSiO dans des chimies HBr, HBr/O₂, Cl₂ et Cl₂/O₂.

Les vitesses de gravure de HfSiO sont généralement plus élevées que celles de HfO₂. La présence de silicium dans le matériau favorise la création de produits de gravure plus volatils. Pour une tension de polarisation de 60 V, les vitesses de gravure de HfSiO sont deux fois plus élevées que pour HfO₂. Le Tableau 3-5 rappelle les températures d'évaporation et de fusion des produits de gravure à base de silicium et d'hafnium à pression atmosphérique.

Produits de gravure	Température d'évaporation (°C)	Température de fusion (°C)
SiF ₄	- 86	- 90
SiCl ₄	58	- 69
HfCl ₄	432	319
HfF ₄	-	> 970

Tableau 3-5 : Températures d'évaporation et de fusion des produits de gravure à base de silicium et d'hafnium⁴⁶

Le calcul des vitesses de gravure du W, WN, HfO₂ et HfSiO, nous permet d'en extraire les sélectivités métal/high-k. Le W présentant des vitesses de gravure inférieures à celles du WN, seules les sélectivités W/HfO₂ et HfSiO sont représentées sur la Figure 3-19. Nous pouvons ainsi estimer les sélectivités alliage de tungstène/high-k minimales atteintes.

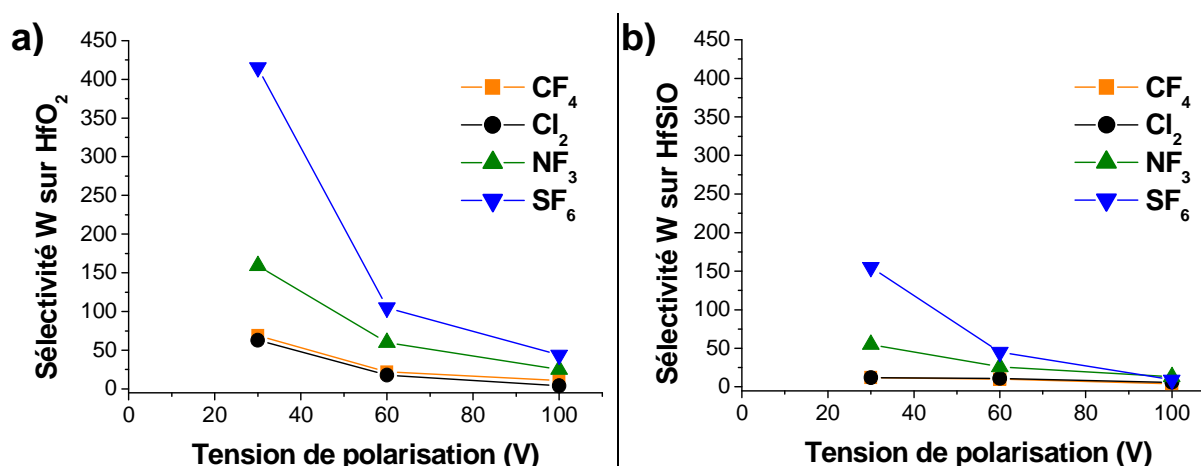


Figure 3-19 : Sélectivités a) W/HfO₂ et b) W/HfSiO pour les chimies Cl₂, CF₄, NF₃ et SF₆ en fonction de la tension de polarisation

Sur HfO₂, pour une tension de polarisation de 30 V, la sélectivité minimale atteinte est de 63:1 alors que sur HfSiO, la sélectivité minimale n'est que de 12:1 pour les chimies Cl₂ et CF₄. D'un point de vue général, les sélectivités métal/high-k sont plus élevées pour HfO₂ que pour HfSiO. De plus, quel que soit le diélectrique, la sélectivité diminue rapidement avec l'énergie des ions, la vitesse de gravure des matériaux high-k étant très sensible aux variations de la tension de polarisation.

3.4 Etudes préliminaires de la gravure de grille métallique

L'objectif de cette partie est de présenter les résultats préliminaires de gravure de la grille Poly-Si/TiN/W (ou WN)/high-k afin d'évaluer les chimies typiquement utilisées pour la gravure du W (WN) dans l'empilement de la grille. La gravure du W et WN dans cet empilement de grille est totalement nouveau au sein du laboratoire. Pour tenter de développer un procédé de gravure des grilles métalliques, nous nous sommes donc appuyés sur les résultats obtenus pour les empilements poly-Si/TiN/high-k ou poly-Si/TaC/high-k. Pour la seule étape de gravure W (WN), les points suivants doivent être respectés :

- ☞ Le profil de gravure du W (WN) doit être vertical.
- ☞ Le procédé doit être sélectif vis-à-vis de la couche d'arrêt (le diélectrique de grille).
- ☞ Le procédé ne doit pas endommager la partie supérieure de la grille c'est-à-dire le masque, le polysilicium ainsi que le TiN.

Tout d'abord, nous verrons quelle stratégie adopter pour graver les couches poly-Si/TiN ou poly-Si avant la gravure du W (WN) ou de TiN/W (WN) respectivement. Nous présenterons ensuite les résultats pour différentes chimies et discuterons des limitations induites par ces diverses chimies.

3.4.1 Stratégie de gravure de la grille métallique

Pour la gravure de grille métallique, deux stratégies de gravure sont à prendre en considération. La stratégie la plus naturelle consiste à graver chaque matériau de la grille

séparément et de manière sélective vis-à-vis de la couche sous-jacente. Il est alors possible d'effectuer des étapes de surgravure afin d'éliminer d'éventuels résidus ou bien d'éliminer le matériau à graver dans des motifs présentant de la topologie. Cependant cette approche présente un inconvénient : la gravure de l'empilement de grille métallique nécessite de nombreuses étapes de gravure, ce qui complique le contrôle du procédé en temps réel.

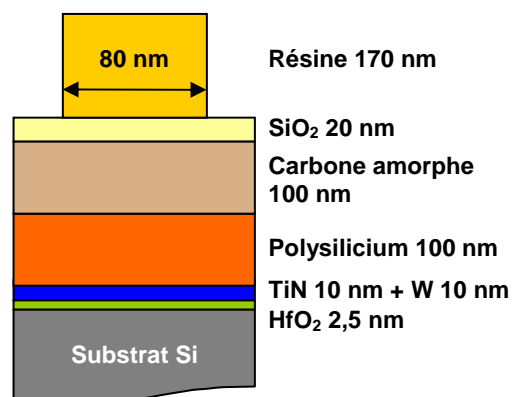
Une autre stratégie possible consiste à graver le poly-Si en une seule étape avec arrêt dans TiN voire dans W (WN). Dans ce cas la gravure de motifs présentant une topologie risque d'être difficile et il faudra alors ajouter une étape de surgravure afin d'éliminer les résidus et palier aux éventuels problèmes d'uniformité. Mais l'avantage d'un tel procédé est qu'il est simple à priori et donc intéressant industriellement.

3.4.1.1 Les étapes de gravure de la multicouche

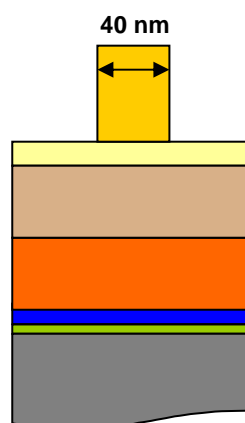
Avant de comparer les deux stratégies possibles pour la gravure de la grille, nous présentons ici, le descriptif de la gravure du masque qui a été développé à STMicroelectronics à Crolles. Ces étapes comprennent la gravure de la résine (pour un transfert des motifs dans la couche anti-réflexive) puis la gravure de la couche anti-réflexive (pour un transfert des motifs dans le carbone amorphe) et enfin la gravure du carbone amorphe qui sera utilisé ultérieurement comme masque pour la gravure de grille.

L'empilement à graver, défini dans la partie 3.1.3.1, est le suivant : résine (170 nm) / DARC (20 nm) / carbone amorphe (100 nm) / poly-Si (100 nm) / TiN (10 nm) / W ou WN (10 nm) / HfO₂ (2,5 nm).

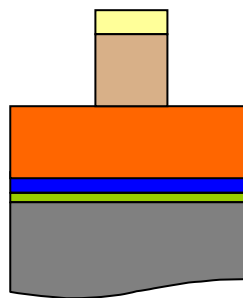
Le masque utilisé et la technologie employée pour le dépôt de la résine nous permettent de définir des lignes avec un CD_{mini} de 80 nm.



Les deux premières étapes consistent à durcir la résine (étape de *cure*) et à réduire la cote de résine (étape de *trimming*), afin d'obtenir un CD de 40 nm. Le procédé, optimisé à STMicroelectronics à Crolles, permet d'atteindre des lignes de 40 nm de longueur mais une réduction plus agressive de ces lignes est possible (jusqu'à 30 nm).



Les motifs de résine ont alors atteint leurs dimensions visées. Ils sont ensuite transférés dans le DARC et le masque en carbone amorphe. A la fin de la gravure du carbone amorphe, la résine a été entièrement consommée. Le carbone amorphe sert ensuite de masque pour graver l'empilement poly-Si/métal/high-k.



3.4.1.2 Le choix de la stratégie de gravure

Deux stratégies possibles ont déjà été développées au CEA-LETI pour la gravure du polysilicium avec arrêt sélectif ou non sur la couche métallique sous-jacente. Dans cette partie, nous allons détailler en parallèle ces deux stratégies et présenter celle qui est la plus appropriée pour la suite de la gravure de grille.

La Figure 3-20 illustre les deux stratégies envisageables pour la gravure du poly-Si. Dans les deux cas, un profil anisotrope du polysilicium est assuré. Sur la Figure 3-20-a, le polysilicium est gravé en une seule étape avec une chimie fluorocarbonée. Le contrôle de la fin d'attaque du polysilicium se fait par émission optique du plasma et par interférométrie. Cette gravure est non sélective vis-à-vis du TiN et donc cette première couche métallique est partiellement gravée. Durant cette étape, les couches de passivation qui se forment sur les flancs des motifs sont de même nature (couches fluorocarbonées).

Dans la deuxième stratégie (Figure 3-20-b), le polysilicium est gravé en trois étapes. Une première étape de gravure, en chimie fluorocarbonée permet de graver environ les trois quarts de la couche du silicium de manière anisotrope en formant une couche de passivation fluorocarbonée sur les flancs des motifs. La gravure de ces 75 nm environ de polysilicium s'effectue en temps fixe. La deuxième étape de gravure nécessite une chimie de type $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ à faible bombardement ionique. Cette étape permet de s'arrêter sélectivement sur le TiN sans l'endommager. La fin de gravure est contrôlée grâce à l'émission optique du plasma. La couche de passivation formée sur les flancs des motifs au cours de cette gravure est de type SiOX (ou $\text{X} = \text{Br}$ ou Cl)⁴⁸. Enfin une étape de surgravure de 30 secondes est ajoutée afin de supprimer les différents résidus de silicium et notamment dans les zones denses⁴⁹. Le plasma HBr-He utilisé pendant la surgravure est aussi sélectif vis-à-vis du TiN. L'absence d'oxygène dans la phase gazeuse permet d'éviter l'oxydation de la surface de TiN.

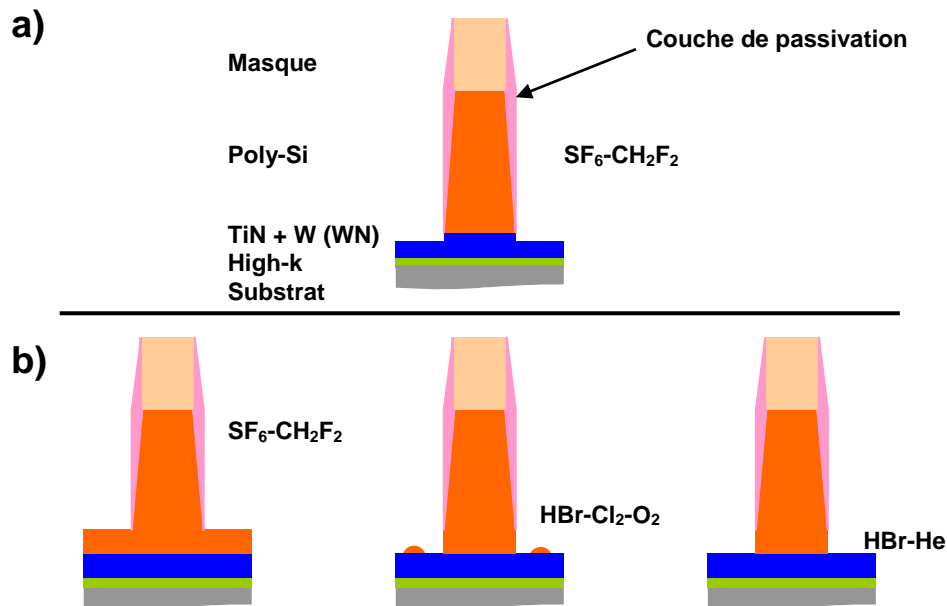


Figure 3-20 : Stratégie de gravure du poly-Si avec arrêt a) dans TiN et b) sélectif sur TiN

Deux essais ont été réalisés afin d'évaluer ces deux stratégies. La gravure du TiN-WN, qui a suivi la gravure du poly-Si en 1 ou 3 étapes, a été effectuée dans les mêmes conditions, avec une chimie du type $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$. Nous avons ensuite comparé les spectres d'interférométrie et d'émission optique du plasma lors de la gravure de la double couche métallique (Figure 3-21). L'augmentation en intensité de la raie du fluor à 703 nm indique la fin de gravure du WN sur l'ensemble de la plaque. Le suivi par interférométrie de la raie à 230 nm permet d'identifier la fin de gravure du WN au centre de la plaque.

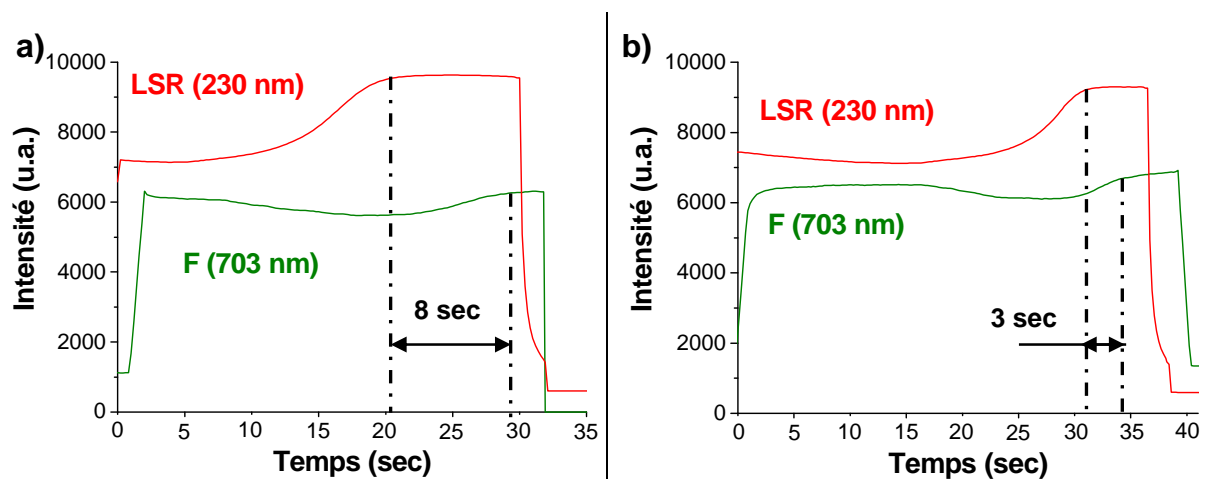


Figure 3-21 : Emission optique et interférométrie pour le suivi de la gravure du TiN/WN après gravure du poly-Si avec arrêt a) dans TiN et b) sélectif sur TiN

Tout d'abord, nous pouvons constater que, dans la stratégie avec arrêt dans TiN (Figure 3-21-a), l'étape de gravure TiN-WN est plus courte. Le TiN étant partiellement gravé, le temps de gravure du TiN est plus faible. Nous remarquons également sur ce même graphique, une grande dispersion (8 secondes) entre la fin de gravure du WN au centre de la plaque 300 mm et sur le reste de la plaque. Deux causes possibles peuvent être à l'origine de cette dispersion :

- La gravure du polysilicium avec arrêt dans TiN est non uniforme.

- La gravure du TiN-WN en chimie $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$ est non uniforme.

Dans le cas où le polysilicium est gravé en 3 étapes (Figure 3-21-b), les éventuels problèmes d'uniformité de gravure du polysilicium et du masque sont résolus. La faible dispersion (3 secondes) entre la fin de gravure du WN au centre de la plaque et sur l'ensemble de la plaque montre que le procédé de gravure du métal en $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$ permet de conserver l'uniformité de gravure.

A travers ces deux exemples, nous pouvons alors conclure que le procédé qui consiste à graver le polysilicium en une étape est non uniforme. Ceci nécessite l'utilisation d'un temps de surgravure important pour la gravure métallique et peut donc entraîner une dégradation du matériau high-k. En effet, la fine couche de diélectrique high-k qui est exposée plus rapidement au centre de la plaque est exposée plus longtemps au plasma $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$. Si le procédé n'est pas suffisamment sélectif vis-à-vis du matériau high-k, ce dernier peut être dégradé. La Figure 3-22 expose l'état de surface du silicium après gravure de la grille et retrait du matériau high-k après nos deux essais. Nous pouvons constater que, dans le cas où l'empilement de grille est gravé plus rapidement au centre qu'au bord de plaque (Figure 3-22-a), le matériau high-k a été surexposé au plasma de gravure du TiN-WN et le silicium sous-jacent a été percé. Dans le cas où le polysilicium est gravé en 3 étapes (Figure 3-22-b), les problèmes de non uniformité du masque et du polysilicium provenant à la fois des dépôts et de la gravure sont éliminés avant la gravure du métal. La gravure en $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$ permettant de graver la double couche métallique TiN-WN est uniforme et le silicium au centre de la plaque n'est plus dégradé.

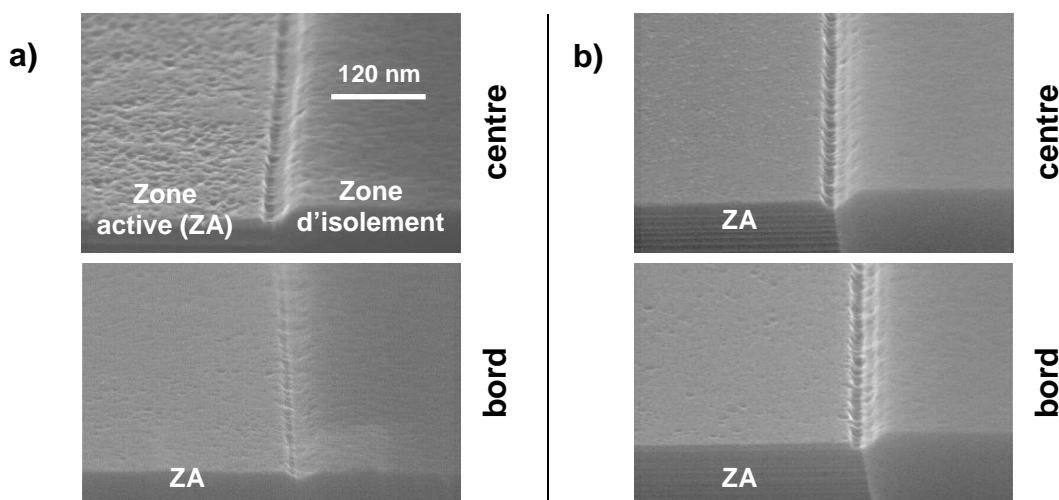


Figure 3-22 : Photos MEB de la zone active après gravure de la grille métallique dans une stratégie où le poly-Si est gravé avec arrêt a) dans TiN et b) sélectif sur TiN

Notre choix pour la stratégie de gravure du polysilicium s'est donc naturellement orienté vers une gravure avec arrêt sélectif sur TiN. Ce procédé, bien que plus long d'un point de vue industriel, nous permet de mieux gérer les problèmes d'uniformité avant la gravure de la double couche métallique. Nous réduisons ainsi les temps de surgravure du métal nécessaires pour éliminer les résidus métalliques. Ce dernier point est d'ailleurs important à prendre en considération car nous augmentons ainsi notre fenêtre de procédé concernant la sélectivité métal/high-k.

Nous allons, dans la partie suivante, nous intéresser à la gravure de la double couche métallique. Là encore, il est possible de graver les métaux en une ou plusieurs étapes. Les couches métalliques étant fines, on peut s'attendre à avoir beaucoup moins de problème

d'uniformité de gravure et la solution en une seule étape de gravure peut être envisagée. Nous présenterons à travers différents exemples les limitations de l'emploi d'une chimie standard pour la gravure du TiN-W (WN).

3.4.2 Limitation des chimies classiques pour la gravure du W et WN

L'objectif de cette partie est de présenter les résultats préliminaires de gravure de grille poly-Si/TiN/W (ou WN)/high-k afin d'évaluer les plasmas typiques de type chlorés ou fluorés. Pour cette étude, nous avons travaillé essentiellement avec l'empilement poly-Si (dopé N)/TiN/WN/HfSiO. Pour chaque essai, nous avons gravé le polysilicium suivant la méthode optimisée décrite précédemment. Le TiN et le WN sont ensuite gravés en une ou plusieurs étapes.

L'intérêt de cette étude est d'identifier une (ou des) chimie(s) appropriée(s) pour la gravure de la double couche métallique en vue de l'optimisation de la gravure de grille. Basés sur les études antérieures (cf. partie 3.2), nous avons évalué les plasmas Cl_2 , Cl_2/NF_3 et $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$ et qualifié les propriétés (anisotropie, sélectivité) de ces gravures.

3.4.2.1 Gravure de TiN et WN en Cl_2

Dans un premier temps, la double couche métallique a été gravée en une seule étape avec un plasma Cl_2 dans les conditions suivantes : Cl_2 : 80 sccm, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C. Nous avons choisi de travailler à faible tension de polarisation afin d'assurer une sélectivité suffisante vis-à-vis de la couche d'arrêt comme l'ont montré les études de sélectivités sur pleine plaque (cf. partie 3.3.2).

Ce premier essai nous a permis d'évaluer l'impact d'une chimie simple sur le profil de la grille métallique et sur la sélectivité. Les Figure 3-23-a et Figure 3-23-b présentent deux photos MEB du profil de grilles métalliques obtenues après gravure du métal en Cl_2 , retrait du masque (gravure plasma) et retrait de HfSiO (par voie humide) :

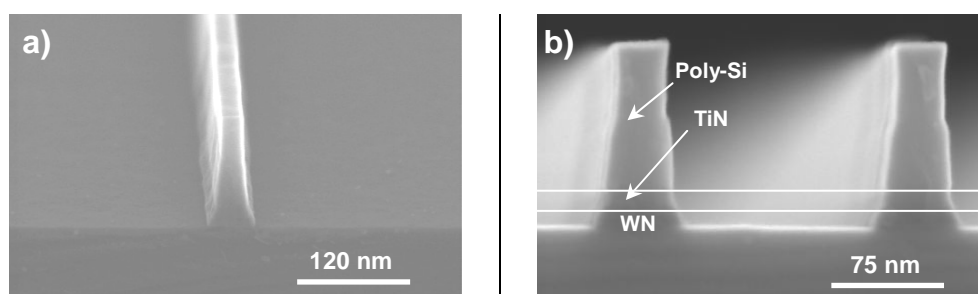


Figure 3-23 : Photos MEB de la grille poly-Si/TiN/WN après gravure du TiN-WN en Cl_2

Sur la Figure 3-23-a, nous pouvons voir que le silicium, révélé après la gravure du HfSiO, n'est pas percé. La gravure à faible tension de polarisation nous permet de confirmer les études sur pleine plaque. Dans ces conditions de gravure, la sélectivité métal/high-k est suffisamment élevée pour éviter toute dégradation du silicium sous-jacent.

Nous pouvons également remarquer que la gravure métallique en Cl_2 permet de préserver les flancs du polysilicium. Néanmoins, le haut du polysilicium est légèrement érodé

et correspond à la zone dopée N. La différence de profil et de vitesse de gravure entre le polysilicium intrinsèque et le polysilicium dopé N et P dépend des conditions de gravure. H. Y. Lee *et al.* attribuent cet effet du dopage aux forces de Coulomb qui existent entre les dopants et les molécules ou atomes halogénés à la surface⁵⁰. Dans le cas d'un silicium dopé N, l'attraction par force de Coulomb entre les accepteurs et les halogènes chemisorbés accroît la vitesse de gravure. Dans le cas d'un silicium dopé P, la répulsion par force de coulomb entre les donneurs et les halogènes chemisorbés a tendance à freiner la gravure. Ces travaux montrent également que cet effet de dopage est amplifié dans le cas d'une gravure Cl_2 . Ainsi, la vitesse de gravure du polysilicium dopé N est plus grande que la vitesse de gravure du polysilicium non dopé. La gravure latérale du poly-Si au niveau de la zone dopée N, amplifiée par la gravure du métal en chlore, est déjà marqué dès la fin de gravure du polysilicium. La Figure 3-24 présente une grille polysilicium (dopé N)/TiN après gravure du polysilicium et retrait des polymères. Le haut des flancs du poly-Si est déjà légèrement érodé.

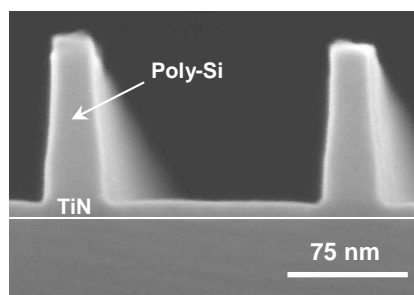
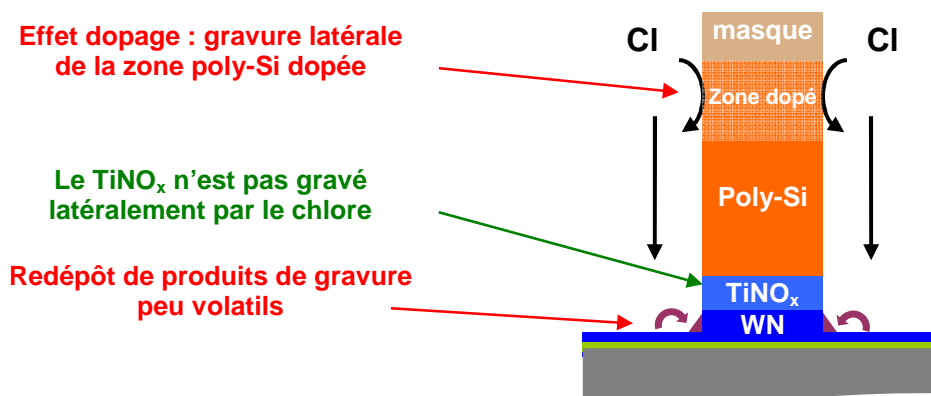


Figure 3-24 : Photo MEB d'une grille polysilicium (dopé N)/TiN avec arrêt sur TiN

Concernant le profil de la bicouche métallique, nous pouvons dégager plusieurs points importants. Tout d'abord, le profil du TiN est quasi vertical. Les travaux d'A. Le Gouil montrent que la gravure du TiN en Cl_2 induit une gravure latérale du métal due à la grande réactivité du chlore vis-à-vis du titane⁴⁸. Dans notre cas, le profil anisotrope du TiN vient confirmer les résultats TEM. En effet, nous avons vu que le dépôt du TiN sur WN induit une diffusion de l'oxygène de la surface du WN dans la couche de TiN. La présence d'oxygène dans le TiN vient alors bloquer la gravure du métal en Cl_2 en l'absence de bombardement ionique. Enfin, le profil du WN après gravure en Cl_2 présente une forte pente. La nature physique de la gravure du WN en Cl_2 (cf. 3.3.1) rend le faible bombardement ionique seul responsable de la gravure du WN, ce qui explique le profil en pente observé dans le WN.

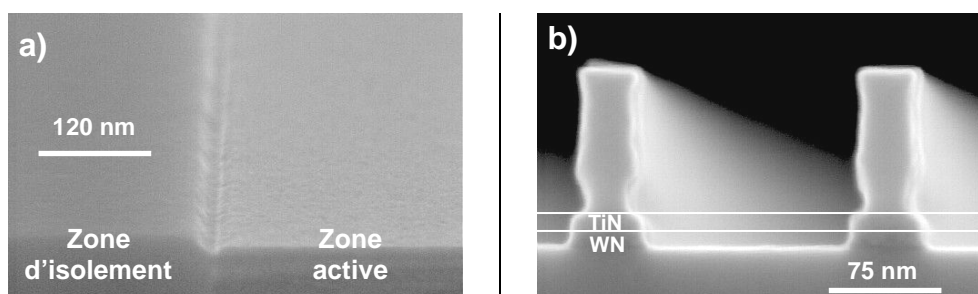
En définitive, la gravure de la bicouche métallique en Cl_2 présente le double avantage d'être sélective vis-à-vis du matériau high-k et de conserver un profil vertical dans le polysilicium (excepté au niveau du dopage en phosphore). En revanche, la gravure du WN en Cl_2 conduit à une pente importante dans le métal (schéma de la Figure 3-25). A travers ce premier exemple, nous nous rendons compte de toute la difficulté pour obtenir un profil vertical dans le métal et un arrêt sélectif sur matériau high-k tout en préservant les profils de gravure au sommet de la grille dans le polysilicium. Dans l'objectif d'optimiser la gravure de grille métallique, il est judicieux de pouvoir conserver le bénéfice d'une chimie chlore puis de chercher à améliorer le profil dans le métal. La solution envisagée est donc l'ajout de fluor. La présence de fluor dans la phase gazeuse du plasma permet de créer des produits de gravure plus volatils dans le but de redresser le profil du WN. Nous allons donc étudier, dans la partie suivante, l'impact de l'ajout de NF_3 sur le profil de grille et sur la sélectivité métal/high-k.

Figure 3-25 : Schéma proposé pour la gravure du TiN-WN en Cl_2

3.4.2.2 Gravure de TiN et WN en Cl_2/NF_3

Dans une deuxième série d'essais, la double couche métallique a été gravée en une seule étape ou deux étapes avec un plasma Cl_2/NF_3 . Nous présentons ici les résultats pour la gravure en une étape réalisée dans les conditions suivantes : Cl_2 : 80 sccm, NF_3 : 20 sccm, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 90 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C. L'ajout de fluor dans le plasma augmente d'une part la vitesse de gravure du WN et d'autre part la sélectivité sur matériau high-k. Ce gain en sélectivité offre une plus grande flexibilité et permet de travailler avec un bombardement ionique plus élevé, pour réduire une éventuelle isotropie de gravure.

Les Figure 3-26-a et Figure 3-26-b présentent deux photos MEB du profil de grilles métalliques obtenues après gravure du métal en Cl_2/NF_3 , retrait du masque (gravure plasma) et retrait du HfSiO (par voie humide) :

Figure 3-26 : Photos MEB de la grille poly-Si/TiN/WN après gravure du TiN-WN en Cl_2/NF_3

Tout d'abord, le silicium révélé après gravure du HfSiO , ne présente aucune dégradation (Figure 3-26-a) et confirme les études de cinétique pleine plaque.

L'ajout de fluor favorise la création de produits de gravure plus volatils. Dans cette chimie et avec un bombardement ionique plus élevé, la bicouche métallique présente un profil plus vertical. L'ajout de fluor est donc bénéfique pour la gravure du WN. Le procédé plasma ne dégrade pas le diélectrique de grille et le profil dans le métal est anisotrope. En revanche, une nette dégradation du profil du polysilicium est observée.

Sur la Figure 3-26-b, le polysilicium présente un fort notch à l'interface avec le TiN qui est très marqué dans les lignes denses et beaucoup moins dans les lignes isolées (Figure 3-27).

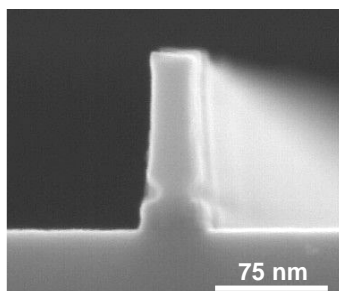


Figure 3-27 : Profil de la grille en zone isolée

Plusieurs études ont montré que lors de la gravure du polysilicium, l'épaisseur de la couche de passivation décroît progressivement du haut du poly-Si vers le bas du poly-Si⁵¹. La couche de passivation est donc quasi inexistante au pied du polysilicium. Lors de la gravure de la bicouche métallique en Cl_2/NF_3 , le silicium est donc exposé aux neutres réactifs du plasma et la présence de fluor dans la phase gazeuse du plasma favorise la création de produits de gravure très volatils de type SiOF_x . En conséquence, le fluor présent dans la phase gazeuse du plasma lors de la gravure du TiN-WN génère une encoche au pied du polysilicium. Ce phénomène, bien plus accentué dans les lignes denses que dans les lignes isolées, est directement liée aux problèmes de microloading^{52,53}. Dans les lignes denses, les effets d'ombrage diminuent le flux des espèces qui passivent les flancs des motifs, les couches de passivation sont donc plus fines.

En définitive, l'ajout de NF_3 dans le plasma de Cl_2 corrige bien le profil dans le métal. L'augmentation de la sélectivité métal/high-k permet d'augmenter le bombardement ionique et de rendre la gravure plus anisotrope. Cependant, le pied du polysilicium est gravé latéralement pendant la gravure de la bicouche métallique TiN-WN. La couche de passivation, plus fine au pied du poly-Si, n'est pas suffisamment résistante à l'attaque des neutres (fluor) du plasma lors de la gravure des métaux. Préserver la couche de passivation qui a été formée sur les flancs du polysilicium pendant les étapes de gravure du polysilicium, lors de l'étape de gravure du métal, est donc un des points clefs à maîtriser pour contrôler les profils gravés. Les chimies de type Cl_2/NF_3 sont donc trop agressives et ne permettent pas d'obtenir à la fois un profil vertical dans le métal tout en préservant le profil du polysilicium (schéma de la Figure 3-28).

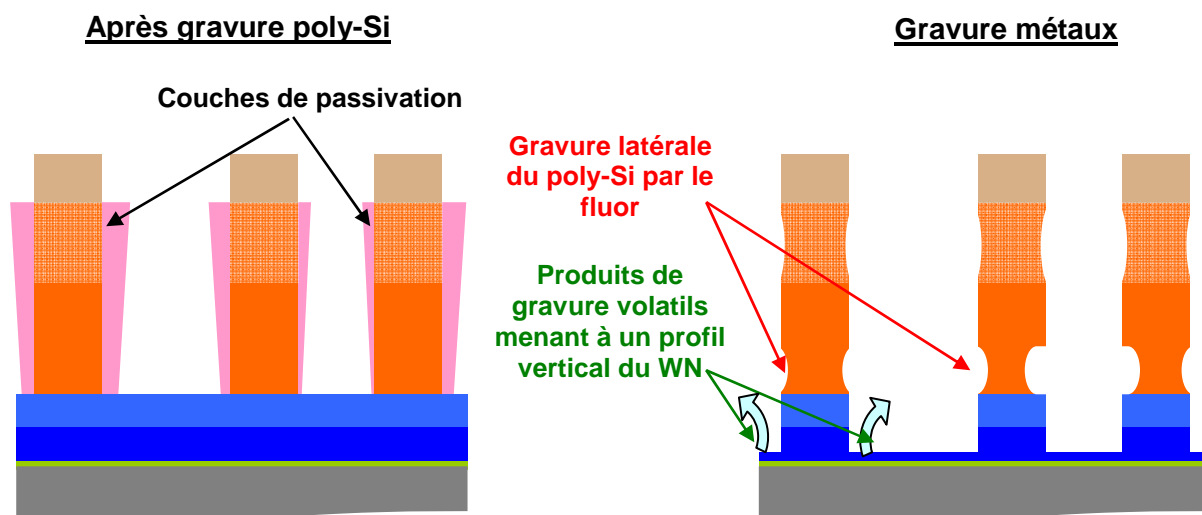


Figure 3-28 : Schéma proposé pour la gravure du TiN-WN en Cl_2/NF_3

Une autre stratégie a donc été envisagée, basée sur l'étude de X. Li et *al.*³⁶. Dans leurs travaux, le tungstène est gravé (dans un empilement résine/W/GaAs) avec une chimie SF_6 qui facilite la création de produits de gravure très volatils. Ils viennent ensuite ajouter un gaz passivant afin de contrôler le profil du métal. Les gaz O_2 , N_2 et CHF_3 ont été testés. Ils ont montré notamment que la variation du rapport SF_6/CHF_3 impacte la gravure latérale du tungstène. L'idée, dans notre étude, est d'utiliser un gaz de type fluorocarboné pour contrôler à la fois le profil du métal tout en protégeant les flancs du polysilicium grâce à la formation d'une couche de passivation fluorocarbonée.

3.4.2.3 Gravure de TiN et WN en $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$

Dans un premier temps, nous présentons les résultats pour la gravure en une étape réalisée dans les conditions suivantes : SF_6 : 15 sccm, CH_2F_2 : 35 sccm, N_2 : 45 sccm, He : 100 sccm, pression : 5 mTorr, puissance source : 550 W, tension de polarisation : 120 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 60 °C/60 °C. Les études de sélectivité sur pleine plaque nous avaient montré que la sélectivité maximale était obtenue pour SF_6 . Nous avons donc cherché à augmenter au maximum la tension de polarisation afin d'obtenir la meilleure anisotropie de gravure possible.

Les Figure 3-29-a et Figure 3-29-b présentent deux photos MEB du profil de grilles métalliques obtenues après gravure du métal en $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$, retrait du masque (gravure plasma) et retrait du HfSiO (par voie humide) :

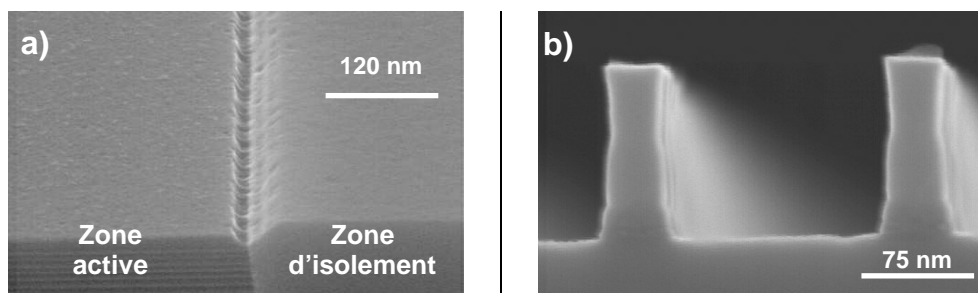


Figure 3-29 : Photos MEB de la grille poly-Si/TiN/WN après gravure du TiN-WN en $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$ à 120 V de tension de polarisation

Avec une tension de polarisation de 120 V, le procédé de gravure est toujours sélectif vis-à-vis du matériau high-k et le silicium sous-jacent n'est pas percé comme l'illustre la photo MEB de la Figure 3-29-a.

Dans ces conditions de gravure, les flancs de la grille demeurent intacts sauf en haut du polysilicium où l'effet de dopage présenté précédemment persiste (Figure 3-29-b). L'avantage de cette chimie est donc de pouvoir utiliser une chimie fluorée pour graver le WN sans dégrader le polysilicium grâce à la présence d'un gaz passivant. Cependant, dans ces conditions, le métal présente une légère pente. Pour essayer d'améliorer le profil du métal tout en préservant les flancs du polysilicium, nous avons augmenté la tension de polarisation appliquée au substrat.

Les Figure 3-30-a et b présentent deux photos TEM du profil de grille métallique obtenue dans les mêmes conditions de gravure que précédemment mais cette fois-ci avec une tension de polarisation de 160 V. Cet essai a été réalisé sur un empilement poly-Si (**non dopé**)/TiN/WN/HfO₂.

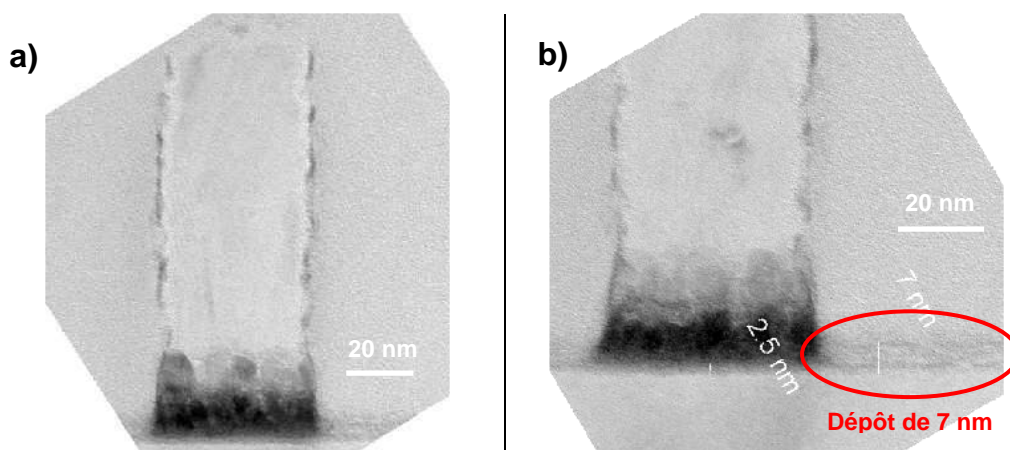


Figure 3-30 : Photos TEM de la grille poly-Si/TiN/WN après gravure du TiN-WN en SF₆/CH₂F₂ à 160 V de tension de polarisation

L'augmentation du bombardement ionique semble redresser légèrement le profil du métal (Figure 3-30-a). L'ensemble de la grille présente un profil vertical contrairement à l'essai précédent. L'absence de dopants dans le polysilicium élimine l'effet dopage pendant la gravure et le poly-Si est parfaitement vertical. En revanche, nous observons plus en détail sur la Figure 3-30-b un dépôt d'environ 7 nm d'épaisseur sur le silicium. Ce dépôt provient de la pulvérisation du HfO₂ (voire d'espèces métalliques non volatiles et du silicium sous-jacent) sous l'impact du bombardement ionique et cet empilement devient donc inexploitable pour la suite du processus de fabrication des transistors.

En définitive, la gravure métallique de type SF₆/CH₂F₂ permet de passiver les flancs du polysilicium pour le protéger. Le pied obtenu dans le métal après gravure nous oblige à augmenter le bombardement ionique pour redresser le profil de la bicouche métallique TiN-WN. Cependant, à plus haute tension de polarisation, la sélectivité par rapport au matériau high-k diminue dramatiquement et la zone active est fortement dégradée (schéma de la Figure 3-31). A travers d'autres essais réalisés en chimie SF₆-CH₂F₂, le compromis, qui permettrait à la fois d'atteindre une sélectivité métal/high-k suffisamment élevée et un profil de grille vertical, est impossible à obtenir. Ce type de chimie est donc également inadapté pour l'obtention de grille métallique verticale avec arrêt sélectif sur matériau high-k.

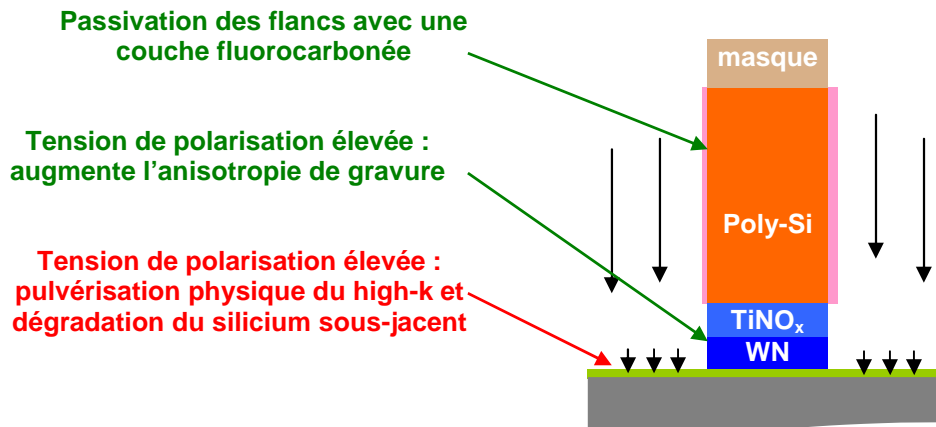


Figure 3-31 : Schéma proposé pour la gravure du TiN-WN en $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$ à tension de polarisation élevée

3.4.3 Conclusion

A travers ces différents essais, nous avons mis en évidence les nouvelles contraintes qu'implique l'introduction d'une couche métallique lors de la gravure de grille. Avec des chimies de type Cl_2 et Cl_2/NF_3 , nous avons vu qu'il était délicat d'obtenir à la fois un bon profil dans le métal tout en préservant le profil anisotrope du polysilicium. Dans le cas d'une chimie $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2$, le compromis entre un profil vertical dans le métal et une sélectivité métal/high-k suffisante ne permet pas de répondre aux spécificités requises pour les prochaines générations de transistors. De plus, l'insertion d'une couche de TiN entre le poly-Si et l'alliage de tungstène rend la gravure de la grille encore plus difficile. La chimie de gravure du WN (ou W) n'est pas nécessairement compatible avec la gravure du TiN et il est indispensable de trouver la ou les chimies adéquates pour graver la bicouche métallique. L'utilisation des chimies classiques est donc limitée. Il est indispensable de travailler avec une chimie présentant une excellente sélectivité métal/high-k tout en préservant les flancs des motifs afin de pouvoir bénéficier d'une fenêtre de procédé importante pour ensuite optimiser le profil dans le métal.

Basés sur les travaux de H. W. Kim *et al.*^{33,34}, nous avons développé un procédé de gravure à base de Cl_2/O_2 . Dans leurs articles, les auteurs présentent des sélectivités W/poly-Si pouvant atteindre 7:1. L'utilisation d'une chimie Cl_2/O_2 leur permet d'avoir un profil vertical dans un empilement W (100 nm)/WN (10 nm)/poly-Si (100 nm) pour des applications DRAM. En revanche, ces résultats ont été obtenus avec une température de régulation du substrat d'environ 150 °C, soit environ le double de ce qui est possible d'atteindre sur notre réacteur 300 mm. Toutefois, cette approche est très intéressante. Comparée à l'essai en Cl_2 pur, l'ajout d'oxygène nous permettrait déjà :

- ∞ D'augmenter la vitesse de gravure du W (ou WN) en créant des produits de gravure plus volatils de type WOCl_x ^{33,34}.
- ∞ De diminuer la vitesse de gravure du matériau high-k (réoxydation des produits de gravure de type HfO avec l'ajout d' O_2)⁴⁶ et donc d'augmenter la sélectivité métal/high-k.

Dans la partie suivante de ce chapitre, nous mesurerons quel est véritablement le bénéfice de l'ajout d'oxygène sur les sélectivités W/HfO₂ et WN/HfO₂. Ensuite, nous verrons

surtout quel est l'impact de la gravure du W (WN) en Cl_2/O_2 d'une part sur le maintien du profil dans le polysilicium et d'autre part sur le profil du métal.

3.5 Développement d'une chimie à base de Cl_2/O_2 pour la gravure de grille poly-Si/TiN/W (WN)/high-k

3.5.1 Plasma Cl_2/O_2 pour la gravure du W et du WN

3.5.1.1 Etude des cinétiques de gravure du W (WN) et sélectivité sur HfO_2

Pour cette étude cinétique, nous avons conservé les conditions expérimentales de gravure utilisées lors de l'étude cinétique précédente. L'objectif étant, dans un premier temps, d'évaluer l'impact de l'ajout d'oxygène dans un plasma chlore sur la vitesse de gravure des alliages de tungstène.

La Figure 3-32 présente l'évolution des vitesses de gravure du a) W et du b) WN en fonction de la tension de polarisation pour des chimies de types Cl_2/O_2 . Le débit total de 50 sccm a été conservé et nous avons fait varier le pourcentage d'oxygène dans le plasma :

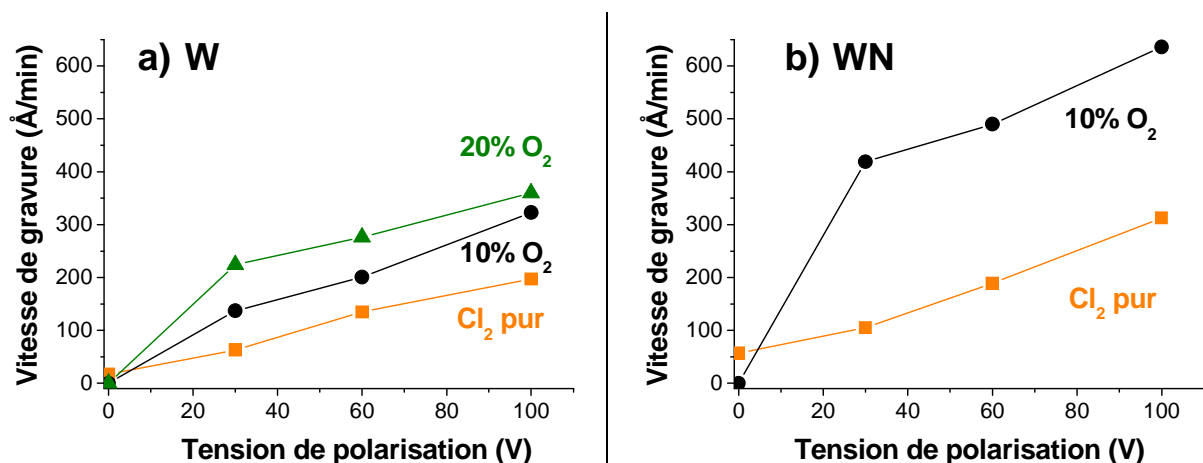


Figure 3-32 : Evolution des vitesses de gravure du a) W et du b) WN en chimie Cl_2/O_2 en fonction de la tension de polarisation

D'après la Figure 3-32-a et la Figure 3-32-b, nous pouvons confirmer que la vitesse de gravure des alliages de tungstène augmente avec l'ajout d'oxygène. En l'absence de bombardement ionique, l'oxygène présent dans le plasma bloque la gravure du W (ou WN), nous obtenons alors une vitesse de gravure nulle. Nous verrons d'ailleurs, dans le chapitre suivant, les mécanismes de gravure des alliages de tungstène dans les chimies Cl_2/O_2 . Pour une tension de polarisation de 30 V, l'ajout d'oxygène permet d'augmenter d'un facteur 4 la vitesse de gravure du W (ou WN). Les cinétiques de gravure ainsi atteintes présentent l'avantage de réduire le temps de gravure du W (WN) lors du procédé de gravure de grille.

Nous nous intéressons à présent aux cinétiques de gravure de HfO_2 ainsi qu'aux sélectivités associées. Nous présentons ici les résultats obtenus dans les conditions de gravure utilisés pour l'optimisation des profils de grille afin de mieux mettre en évidence les

sélectivités atteintes. Pour cette étude, les conditions de gravure du W et du WN sont les suivantes : $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$: 80 sccm, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C

La Figure 3-33 présente l'évolution des vitesses de gravure de a) W et WN et b) HfO_2 en fonction de la concentration d'oxygène dans le plasma :

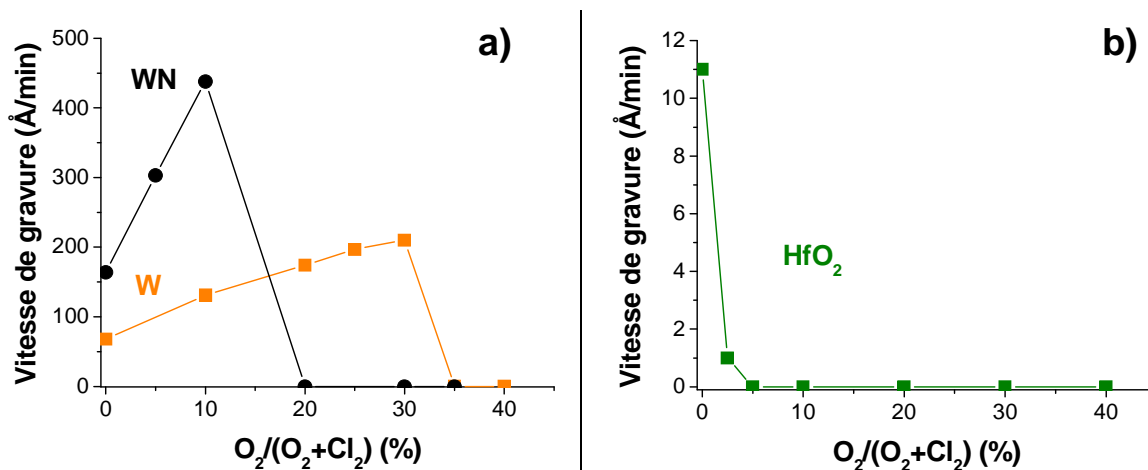


Figure 3-33 : Evolution des vitesses de gravure du a) W et du WN et b) du HfO_2 en chimie Cl_2/O_2 en fonction du pourcentage d'oxygène

Dans les deux cas, la gravure des alliages de tungstène révèle clairement **deux régimes de gravure** en fonction du rapport Cl_2/O_2 présent dans la phase gazeuse du plasma.

∞ Dans une première phase, les cinétiques de gravure augmentent avec l'ajout d' O_2 . **H. W. Kim *et al.* associent cette augmentation à la formation de produits de gravure WO_xCl_y plus volatils que les produits de gravure de type WCl_z .** Cette hypothèse est valable mais ne pourrait expliquer à elle seule la très forte augmentation de vitesse de gravure du W et WN : sur la Figure 3-33-a, l'ajout de seulement 5% d'oxygène permet d'augmenter d'un facteur 2 la vitesse de gravure du WN. **Nous développerons, dans le chapitre suivant, les causes de cette augmentation des cinétiques de gravure avec l'ajout d'oxygène.**

∞ A partir d'un certain pourcentage d'oxygène, la vitesse de gravure du W et WN diminue rapidement pour entrer dans un régime où la gravure du métal s'arrête. **Nous supposons que lorsque le plasma est très riche en oxygène, le métal s'oxyde et la gravure est bloquée.** Dans le cas du WN, au-delà de 10% d' O_2 , la gravure est stoppée. Dans le cas du W, la vitesse de gravure chute au-delà de 35% d'oxygène. **La présence en excès de l'oxygène dans toute la couche de WN (cf. partie 3.1.2) semble impliquer une oxydation prématurée du matériau avec l'ajout d' O_2 dans un plasma Cl_2 .**

Focalisons-nous à présent sur les résultats de gravure de HfO_2 . Pour 5% d' O_2 , la vitesse de gravure n'est que de 1 Å/min puis, au-delà de cette concentration en d'oxygène, la gravure est stoppée. **Tout comme pour le métal, le matériau HfO_2 semble s'oxyder très rapidement en présence d'oxygène dans le plasma.** L'ajout d'oxygène dans un plasma de chlore permet donc d'atteindre des sélectivités infinies. L'approche en Cl_2/O_2 est alors très intéressante car la contrainte de sélectivité métal/high-k disparaît, laissant une marge de manœuvre plus importante pour l'optimisation des profils des motifs.

Nous avons donc montré que l'ajout d'oxygène dans un plasma de chlore permet d'augmenter les vitesses de gravure du W et du WN. Dans un même temps, les cinétiques de

gravure du HfO_2 sont négligeables voir nulles et nous obtenons des sélectivités métal/high-k très élevées. Cependant, pour le développement du procédé de gravure de grilles métalliques, nous serons limités par l'apport d'oxygène dans le plasma et notamment pour le cas WN. En effet, avec un pourcentage d'oxygène trop élevé, nous risquons de stopper la gravure du métal. A partir de ces résultats sur les cinétiques de gravure et les sélectivités métal/high-k, nous allons à présent étudier les profils des grilles métalliques. Nous verrons quel est l'impact de l'ajout d'oxygène sur le profil du polysilicium, du TiN et du W (WN).

3.5.1.2 Etude des profils de grille

☞ La gravure des grilles poly-Si/TiN/WN/HfO₂

Nous présentons ci-dessous l'évolution du profil de grille en fonction de la concentration d' O_2 présent lors de la gravure du WN en Cl_2/O_2 . Les conditions de gravure du TiN-WN utilisées pour ces essais sont :

- TiN : Cl_2 : **80 sccm**, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C.
- WN : $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$: **80 sccm**, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C.

Les temps de gravure du TiN et WN sont relativement courts. Grâce à l'émission optique du plasma et à l'interférométrie, nous pouvons détecter la fin d'attaque du TiN et du WN (Figure 3-34).

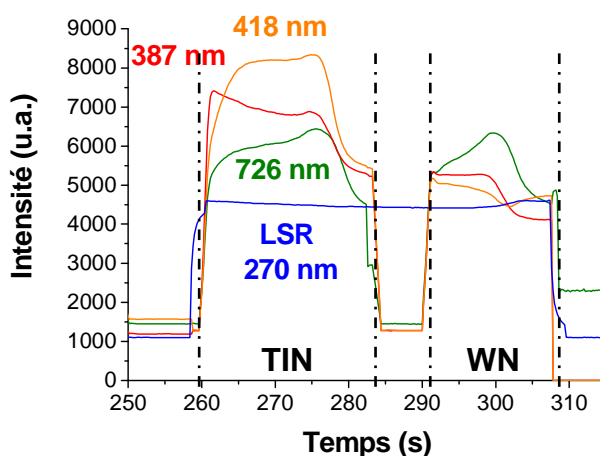


Figure 3-34 : Emission optique et interférométrie pour le suivi de la gravure du TiN (gravure en Cl_2) et du WN (gravure en Cl_2/O_2)

La raie TiCl à 418 nm, la raie CN à 387 nm et la raie Cl à 726 nm nous permettent de suivre la fin d'attaque du TiN. La raie CN est à nouveau très utile pour détecter la fin de gravure du WN ainsi que l'interférométrie à 270 nm. La grande variation de ces raies pour les étapes de gravure du TiN et du WN permet d'associer facilement un algorithme de calcul pour détecter automatiquement la fin d'attaque. Si au cours de cette thèse la fin de gravure s'est opérée de manière manuelle, il est également tout à fait possible de programmer un arrêt automatique des étapes de gravure du TiN et du W dans l'objectif d'avoir un procédé de gravure répétable pour la gravure d'un lot complet.

Pour mesurer l'impact de l'ajout d'oxygène sur le profil de grille, nous avons rappelé le résultat obtenu pour la gravure de la bicouche métallique en Cl_2 pur (Figure 3-35-a). Les Figure 3-35-b et c montrent l'impact respectif de l'ajout de 5% et 20% d' O_2 , pour la gravure du WN, sur le profil de grille. Contrairement aux essais sur pleine plaque, la gravure du WN avec 20 % d' O_2 est dans ce cas possible. En effet, lors du dépôt du TiN, le titane absorbe une partie de l'oxygène présent dans la couche de WN (cf. 3.1.3.2). Le WN étant appauvri en oxygène, son oxydation par un plasma riche en oxygène a lieu pour un pourcentage plus élevé d' O_2 .

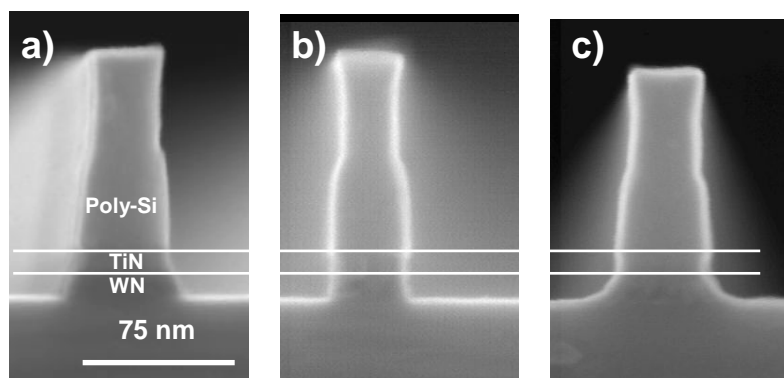


Figure 3-35 : Photos MEB de la grille poly-Si/TiN/WN après gravure du WN en : a) Cl_2 , b) Cl_2/O_2 5% et c) Cl_2/O_2 20%

Avec l'ajout de 5% d'oxygène (Figure 3-35-b), nous observons un redressement du profil du WN. Dans ces conditions, le profil du WN est vertical et la sélectivité métal/high-k est infinie d'après les études de cinétique. Sans prendre en compte le problème de l'effet de dopage en haut du polysilicium, nous pouvons conclure que le profil de grille est vertical. **Au vue de ce résultat, l'ajout d'oxygène dans le plasma semble favoriser la création de produits de gravure du tungstène plus volatils, permettant ainsi de supprimer le pied dans le métal.** Avec l'ajout de 20% d' O_2 (Figure 3-35-c), un dépôt se forme sur les flancs de la grille, induisant un profil en pente dans le WN. Le résultat, en termes de profil, est très similaire à celui de la gravure WN en chlore pur. **Nous présumons que la présence en excès de l'oxygène dans le plasma tend à oxyder les produits de gravure ce qui tend à former une couche de tungstène oxydé sur les flancs de la grille.**

Nous avons vu qu'en faisant varier le pourcentage d'oxygène dans le plasma de chlore, nous arrivions à obtenir un profil anisotrope de la grille avec une sélectivité infinie WN/ HfO_2 . Les résultats des profils de grille pour les zones denses de grilles sont présentés sur la Figure 3-36. Ces résultats sont donc optimisés avec une gravure du TiN en Cl_2 pur et une gravure du WN en Cl_2/O_2 5%.

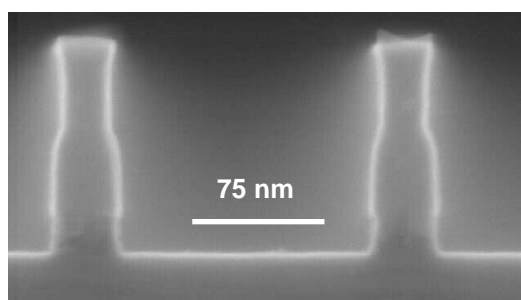


Figure 3-36 : Photos MEB de la grille poly-Si/TiN/WN après gravure du WN en Cl_2/O_2 5%

☞ La gravure des grilles poly-Si/TiN/W/HfO₂

Dans une chimie Cl₂ pure, le profil de la grille métallique obtenu avec le W intégré est très différent du cas étudié dans la partie 3.4.2.1. Nous rappelons ici les conditions de gravure du TiN-W : Cl₂ : 80 sccm, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C.

La Figure 3-37 présente une photo MEB du profil de la grille après gravure de la bicouche métallique en Cl₂ pur.

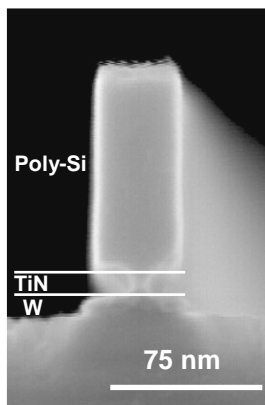


Figure 3-37 : Photo MEB de la grille poly-Si/TiN/W après gravure du TiN-W en Cl₂

Nous remarquons que le profil du polysilicium est parfaitement vertical. Le lot d'étude avec le tungstène n'a pas subi de dopage au niveau du polysilicium, il n'y a donc pas d'effet dopage (présenté dans la partie précédente dans le cas des plaques avec WN). Nous pouvons voir aussi sur cet essai que le TiN est gravé latéralement. Le chlore présent dans le plasma est très réactif vis-à-vis du titane qui, dans le cas du W, n'est pas lié à l'oxygène. Nous en tiendrons compte dans les essais suivants. Enfin, contrairement à l'essai avec WN, l'alliage de tungstène présente ici un profil vertical. En comparant les deux expériences où la bicouche métallique est gravée en chimie Cl₂ pure, il est difficile d'expliquer pourquoi le profil entre les deux métaux est si différent. **En effet, la présence d'oxygène dans le WN favoriserait la création de produits de gravure de type WOCl_x, plus volatils que les produits de gravure de type WCl_y. On s'attendrait donc à avoir un profil plus vertical dans le cas du WN que dans le cas du W. Nous verrons dans le chapitre 4 comment répondre à cette question.**

Dans les trois essais suivants, nous allons voir quel est l'impact de l'ajout d'oxygène dans notre plasma de Cl₂ pour la gravure du W. Pour la gravure du TiN, nous passons d'un plasma Cl₂ pur à un plasma Cl₂/HBr, développé pour la gravure des grilles poly-Si/TiN/SiON afin d'obtenir un profil vertical dans le TiN. Les conditions optimum pour la gravure du TiN sont les suivantes : Cl₂ : 80 sccm, HBr : 40 sccm, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C. Dans ces conditions de gravure, le profil du TiN est vertical avant d'aborder la gravure du W (photo MEB non montrée). En revanche, cette gravure ne permet pas de s'affranchir de la gravure latérale du TiN pendant la gravure du W en chimie Cl₂ pure. L'ajout d'oxygène dans le plasma pendant la gravure du W réduit la gravure latérale du TiN comme l'illustrent les photos MEB de la Figure 3-38.

Les conditions de gravure du W deviennent donc : $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$: **80 sccm**, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C.

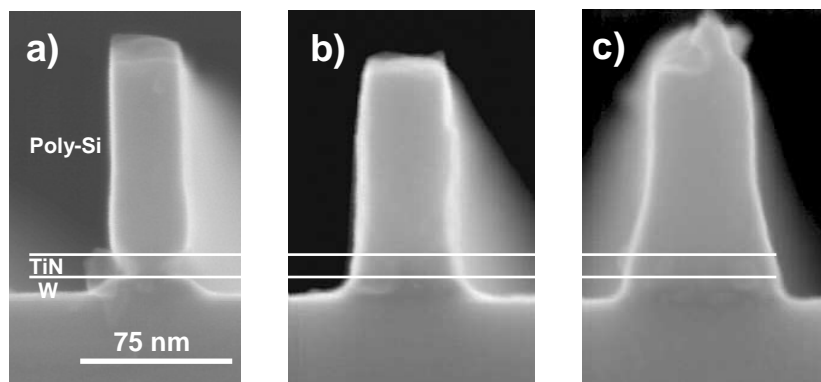


Figure 3-38 : Photos MEB de la grille poly-Si/TiN/W après gravure du TiN en Cl_2/HBr et W en : a) Cl_2/O_2 10%, b) Cl_2/O_2 20% et c) Cl_2/O_2 30%

On peut constater sur les photos MEB que l'ajout d'oxygène permet de ralentir voire même de supprimer la gravure latérale du TiN. L'oxygène présent dans la phase gazeuse du plasma vient oxyder les flancs du TiN empêchant ainsi la gravure du titane par le chlore. Cependant, nous observons pour 10% d' O_2 dans le mélange (Figure 3-38-a), une pente dans le tungstène. Un dépôt se forme sur les flancs de la grille qui s'amplifie avec l'ajout d'oxygène. Ainsi, sur les Figure 3-38-b et c, nous constatons une augmentation de ce dépôt. Ce comportement a été validé également sur un second essai où la gravure du W a été réalisée avec 30% d' O_2 . L'analyse en électrons rétrodiffusés, effectuée après gravure, nous permet de définir précisément les différentes couches présentes sur la grille métallique (Figure 3-39).

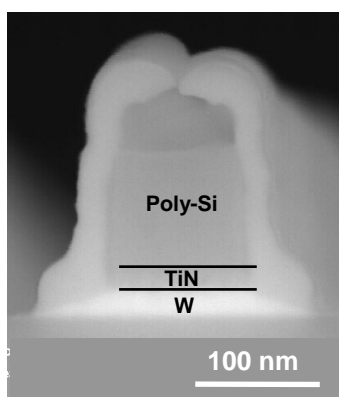


Figure 3-39 : Photo MEB en électrons rétrodiffusés de la grille poly-Si/TiN/W après gravure du TiN en Cl_2/HBr et W en Cl_2/O_2 30%

A partir de cette photo MEB, nous pouvons confirmer que les profils du polysilicium et du TiN sont verticaux. La présence prépondérante d'oxygène dans le plasma pendant la gravure du W permet d'oxyder le TiN et de protéger les flancs de ce dernier. De plus, l'ajout d'oxygène dans le plasma de chlore permet d'augmenter la vitesse de gravure du W et donc de réduire le temps d'exposition du TiN au plasma Cl_2/O_2 . **En revanche, nous supposons que les produits de gravure du tungstène s'oxydent. Ce processus mène à la formation d'une couche d'oxyde de tungstène sur les flancs de la grille dont l'épaisseur est contrôlée par la quantité d'oxygène en phase gazeuse.**

Le précieux avantage de la chimie Cl_2/O_2 pour la gravure du W est donc le maintien du profil vertical dans le polysilicium et le TiN. Les études de cinétique de gravure, exposées précédemment, montrent qu'avec un plasma de type Cl_2/O_2 , nous obtenons des sélectivités métal/high-k infinies. A présent, notre objectif est de supprimer le dépôt sur les flancs des motifs afin de pouvoir améliorer le profil dans le W.

3.5.2 Plasma $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$ pour la gravure du W

L'idée pour optimiser les profils de grille poly-Si/TiN/W est d'ajouter un gaz fluoré afin de contrôler le dépôt sur les flancs des motifs. Tout comme pour l'étude préliminaire, l'intérêt d'ajouter du fluor est de favoriser la création de produits de gravure plus volatils de type WF_x et WOF_x . Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'impact de l'ajout de NF_3 dans un plasma Cl_2/O_2 en termes de vitesses de gravure du métal, de sélectivité W/ HfO_2 et surtout en termes de profil de grille.

3.5.2.1 Etude des cinétiques de gravure du W et sélectivité sur HfO_2

Nous avons obtenu les cinétiques de gravure du W et du HfO_2 dans les conditions suivantes : $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$: 80 sccm, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C. Nous avons fait varier la concentration d'oxygène présent dans la phase gazeuse et avons observé l'impact de l'ajout de 7 et 15 sccm de NF_3 sur les vitesses de gravure. La Figure 3-40 présente l'évolution des vitesses de gravure de a) W et b) HfO_2 en fonction du pourcentage d' O_2 dans Cl_2/O_2 et pour différents flux de NF_3 .

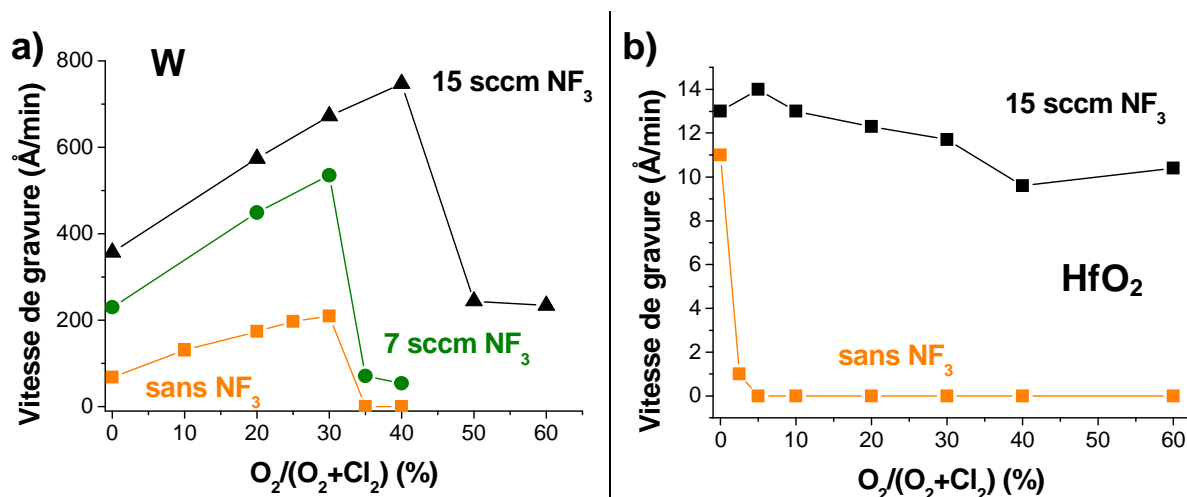


Figure 3-40 : Cinétiques de gravure du a) W et b) HfO_2 , en chimie à base de $\text{NF}_3/\text{Cl}_2/\text{O}_2$, en fonction du pourcentage d'oxygène

Concernant le tungstène, nous retrouvons toujours deux régimes bien distincts en fonction de la concentration d'oxygène, avec une limite de concentration d'oxygène avant la diminution de la vitesse de gravure qui passe de 30% (plasma sans NF_3) à 40% (plasma avec 15 sccm de NF_3). Une des causes de ce décalage est attribuée à la présence de NF_3 dans la phase gazeuse du plasma qui limite l'impact de l'oxygène par la création d'espèces de type

NO_x ⁵⁴. L'ajout de fluor dans le plasma permet également d'augmenter la vitesse de gravure du métal. Alors que la vitesse de gravure du W n'est que de 210 Å/min pour un plasma Cl_2/O_2 30% sans NF_3 , elle atteint 535 Å/min pour 7 sccm de NF_3 et 672 Å/min pour 15 sccm de NF_3 . La vitesse de gravure du tungstène est donc relativement sensible à l'ajout de NF_3 dans le plasma. Ceci nous amène à justifier pourquoi nous avons choisi NF_3 au lieu du SF_6 comme additif fluoré :

- Les vitesses de gravure atteintes avec l'ajout d'un faible flux de SF_6 sont trop élevées (> 800 Å/min). La gravure des 10 nm de W dans l'empilement de grille est donc difficilement maîtrisable.
- La gravure du tungstène serait trop sensible à la moindre variation du flux de SF_6 dans le plasma. On ne pourrait donc pas garantir une bonne reproductibilité des procédés.

Concernant le HfO_2 , les cinétiques de gravure du matériau high-k restent négligeables (de l'ordre de 12 Å/min). Les sélectivités W/ HfO_2 associées dans une chimie $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$ sont alors $> 60:1$ pour un ratio d'oxygène ne dépassant pas les 30%.

L'ajout de fluor dans le plasma conduit à la fois à une augmentation des vitesses de gravure du W et du HfO_2 . Cependant, les sélectivités W/ HfO_2 restent élevées ($>60:1$) et la gravure du W intégré dans les grilles métalliques est donc envisageable dans les chimies $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$. Il s'agit à présent d'examiner l'impact de l'ajout de fluor sur le profil de grille.

3.5.2.2 Etude des profils de grille

Pour tenter d'optimiser le profil de la grille métallique, nous avons conservé une concentration $\text{O}_2/(\text{Cl}_2+\text{O}_2)$ de 30% pendant la gravure du W afin de maintenir le profil vertical dans le TiN. Nous avons suivi l'évolution du profil de grille en fonction du débit X de NF_3 (7, 11 et 15 sccm de NF_3) présent dans le plasma lors de la gravure du W.

Les conditions de gravure du TiN-W utilisées pour ces essais sont :

- TiN : **Cl_2 : 80 sccm, HBr : 40 sccm**, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C.
- W : **Cl_2 : 56 sccm, O_2 : 24 sccm, NF_3 : X sccm**, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C.

Nous montrons sur la Figure 3-41 que la détection de fin d'attaque du TiN et du W est très bien maîtrisée via l'émission optique du plasma et l'interférométrie.

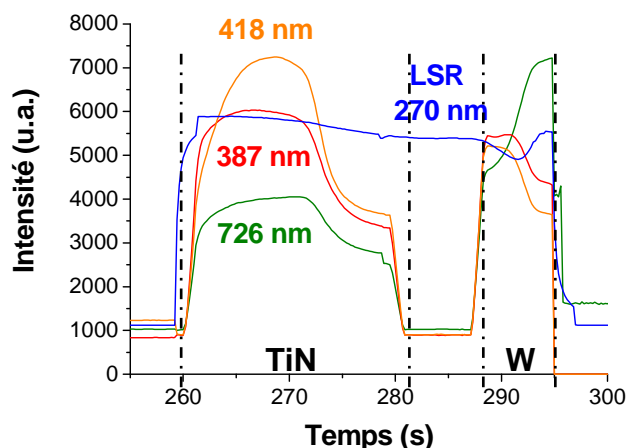


Figure 3-41 : Emission optique et interférométrie pour le suivi de la gravure du TiN et du W

La diminution de la raie TiCl à 418 nm nous permet de contrôler la fin de gravure du TiN. Ce résultat est confirmé par le suivi également de la raie CN à 387 nm et de la raie Cl à 726 nm. Pour la fin de gravure du W, les raies qui ont une amplitude importante sont la raie Cl à 726 nm et la raie d'interférométrie à 270 nm. Tout comme les grilles métalliques incluant le W au lieu du WN, nous sommes capables de détecter automatiquement la fin d'attaque du TiN et du WN et de rendre ainsi le procédé de gravure de grilles répétable.

Les Figure 3-42-b, c et d montrent l'impact de l'ajout de NF_3 sur le profil de grille. Les débits respectifs de NF_3 pour ces trois essais sont de 7 sccm, 11 sccm et 15 sccm.

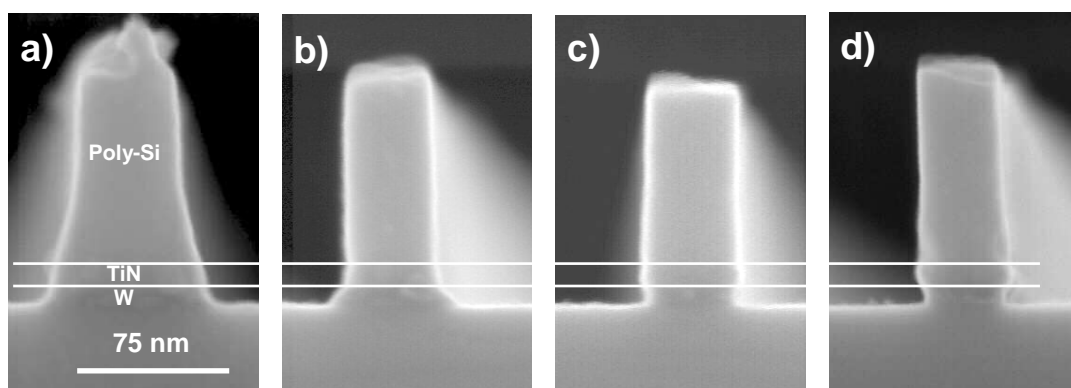


Figure 3-42 : Photos MEB de la grille poly-Si/TiN/W après gravure du W en : a) Cl_2/O_2 30%, b) Cl_2/O_2 30% + 7 sccm NF_3 , c) Cl_2/O_2 30% + 11 sccm NF_3 et d) Cl_2/O_2 30% + 15 sccm NF_3

Un premier point important observé est la suppression du dépôt sur les flancs de la grille. Nous voyons bien à travers ces trois exemples que le profil de grille et notamment du W est sensible à la concentration de fluor présent dans la phase gazeuse du plasma. Pour des faibles variations de débit de NF_3 , nous obtenons des profils différents dans le W. L'utilisation de SF_6 à la place de NF_3 ne nous aurait laissé aucune marge de manœuvre sur l'optimisation du profil du W. En faisant varier le débit de NF_3 , le profil du tungstène passe d'un léger pied (NF_3 : 7 sccm) à un profil légèrement rentrant (NF_3 : 11 sccm). Cependant, si le débit de NF_3 est trop élevé (typiquement ici 15 sccm), la concentration importante de fluor dans le plasma génère une gravure latérale importante du W et dans une moindre mesure, du bas du polysilicium. Le problème de gravure du pied du polysilicium, révélé lors des essais préliminaires sur WN, est à nouveau présent.

Le meilleur résultat est donc obtenu dans les conditions de gravure du W suivantes : **Cl₂ : 56 sccm, O₂ : 24 sccm, NF₃ : 11 sccm**, pression : 5 mTorr, puissance source : 450 W, tension de polarisation : 30 V, mode d'injection des gaz : *center*, températures (bord/centre) : 50 °C/50 °C.

Pour optimiser la gravure de la grille poly-Si/TiN/W/HfO₂ à partir du résultat avec 11 sccm de NF₃, nous avons, sur un dernier essai, augmenté la tension de polarisation (60 V) afin de rendre la gravure plus anisotrope et ainsi limiter la faible gravure latérale du W. Les résultats des profils de grille pour les zones denses de motifs sont présentés sur la Figure 3-43.

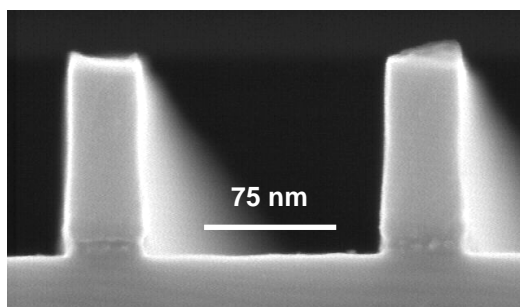


Figure 3-43 : Photos MEB de la grille poly-Si/TiN/W après gravure du W en Cl₂/O₂ 30% + 11 sccm NF₃ à 60 V de tension de polarisation

En comparant les motifs dans les zones denses et isolées, une bonne uniformité des profils est observée. La sélectivité métal/high-k élevée que nous obtenons également à 60 V de tension de polarisation nous permet d'avoir une marge de manœuvre encore très grande si l'on souhaite apporter une amélioration au procédé de gravure du W. L'utilisation d'une chimie Cl₂/O₂/NF₃ pour la gravure du W induit un temps de gravure court mais maîtrisable comme l'ont montré les signaux issus de l'émission optique du plasma et de l'interférométrie. L'optimisation des temps de gravure pour un transfert du procédé en milieu industriel est importante car elle permet d'augmenter la reproductibilité du procédé plaque à plaque.

3.6 Conclusion

L'introduction d'une bicouche métallique (TiN-W ou TiN-WN) dans la grille de transistor MOS complique sévèrement l'enchaînement des procédés de gravure par plasma permettant de réaliser la grille. Nous avons montré, à travers ce chapitre, la difficulté à répondre à toutes les contraintes associées à la gravure grille, notamment en termes de contrôle de profil de grille et de sélectivité métal/high-k.

Tout d'abord, la caractérisation des matériaux nous a permis d'établir les différences physico-chimiques entre le W et le WN. Nous avons également mis en évidence l'oxydation du nitrure de titane dans les empilements de grille avec WN. La première étude des cinétiques de gravure de W, WN, HfO₂ et HfSiO, en chimie halogénée, nous a ensuite dirigés vers les différents essais de gravure de grille envisageables. Nous avons vu que pour obtenir une sélectivité métal/high-k suffisamment élevée, nous devons travailler avec un faible bombardement ionique. L'étude préliminaire a démontré les limitations des chimies halogénées usuelles pour la gravure des bicouches métalliques TiN-WN et TiN-W. Nous avons mis en évidence toute la complexité qu'exigeait la gravure de grille métallique, et la nécessité de développer une chimie de gravure différente.

En nous référant aux procédés de gravure du tungstène pour les applications DRAM, nous avons développé une chimie à base de Cl₂/O₂ pour la gravure des alliages de tungstène. L'étude des cinétiques de gravure de W, WN et HfO₂ ont mis en avant des sélectivités métal/high-k très élevées. Nous avons réussi à optimiser la gravure des grilles poly-Si/TiN/WN/HfO₂ en chimie Cl₂/O₂. Pour les grilles intégrant le W, l'ajout de fluor est nécessaire pour contrôler le dépôt sur les flancs de la grille pendant la gravure du W. La détection de fin d'attaque des différents matériaux est maîtrisée et les procédés de gravure sont donc optimisés pour un transfert en milieu industriel.

Cependant, plusieurs hypothèses (**en bleues**) ont été soulevées, au cours de ce travail de développement de procédés de gravure, pour prévoir les comportements du W (WN) vis-à-vis des plasmas à base de Cl₂/O₂. Ces points très importants, ainsi que d'autres aspects critiques qui n'ont pas été abordés dans ce chapitre, doivent faire l'objet d'une étude plus approfondie :

- ✎ Dans une chimie en Cl₂/O₂, la création de produits de gravure plus volatils de type WOCl_x ne permet pas de justifier à elle seule l'augmentation si importante des vitesses de gravure.

Méthodologie : Identifier les espèces réactives et les produits de gravure présents dans le plasma lors de la gravure du W et WN en Cl₂/O₂ en utilisant la spectrométrie de masse.

- ✎ Pourquoi y a-t-il une différence en termes de profil entre W et WN ? Quel est le rôle de l'azote présent dans le nitrure de tungstène sur le profil du métal ?

Méthodologie : Déterminer la nature des dépôts sur les flancs des motifs par le biais de l'XPS et comparer les cas W et WN.

- ✎ Quelle est la nature exacte du dépôt formé sur les parois du réacteur ? L'identification de cette couche est indispensable pour ensuite optimiser le procédé de nettoyage du réacteur en vue d'assurer la reproductibilité du procédé de gravure.

Méthodologie : Identifier le dépôt sur les parois par la technique de l'échantillon flottant et valider le procédé de nettoyage.

- Et enfin, quel est l'impact de la chimie Cl_2/O_2 sur HfO_2 ? Les études de cinétiques présentent des sélectivités métal/high-k élevées voire infinies mais ne permettent pas de savoir si la présence d'oxygène n'induit pas une croissance du matériau high-k voire de l'oxyde interfacial, dégradant ainsi les performances électriques des transistors.

Méthodologie : Utiliser l'XPS pour contrôler l'impact d'un plasma Cl_2/O_2 sur la composition chimique du diélectrique de grille $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$. Nous pouvons, grâce à cette technique, vérifier s'il y a une réoxydation de l'oxyde piédestal.

Le quatrième chapitre est donc entièrement consacré à la compréhension approfondie des mécanismes de gravure du W (WN) en chimie à base de Cl_2/O_2 .

3.7 Bibliographie du chapitre

- ¹ S. Allegret, "Etude d'électrodes métalliques à base de tungstène, préparées par MOCVD, pour empilement de grille CMOS de technologie sub-65 nm", Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon (2006).
- ² L. H. Kaplan and F. M. D'Heurle, "The Deposition of Molybdenum and Tungsten Films from Vapor Decomposition of Carbonyls", *Journal of Electrochemical Society* **117**, 693 (1970).
- ³ P. Dhez, "Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X", *Techniques de l'ingénieur* **P1085**, (1996).
- ⁴ « Webelements, the periodic table on the web », <http://www.webelements.com/tungsten/> [page consultée le 10 septembre 2008]
- ⁵ C. C. Baker and S. Ismat Shah, "Reactive sputter deposition of tungsten nitride thin films", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **20** 1699 (2002).
- ⁶ John Moulder, William Stickle, and Peter Sobol, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy (P/N 624755)*. (Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 1992).
- ⁷ M. G. Blain, R. L. Jarecki, and R. J. Simonson, "Chemical downstream etching of tungsten", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16** 2115 (1998).
- ⁸ « NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database », <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> [page consultée le 10 septembre 2008].
- ⁹ A. F. Perez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hodar, J. L. G. Fierro *et al.*, "Influence of Carbon-Chlorine Surface Complexes on the Properties of Tungsten Oxide Supported on Activated Carbons. 1. Dispersion, Distribution, and Chemical Nature of the Metal Oxide Phase", *J. Phys. Chem. B* **107** 4997 (2003).
- ¹⁰ Tim Bestwick and Gottlieb Oehrlein, "Tungsten etching mechanisms in CF₄/O₂ reactive ion etching plasmas", *Journal of Applied Physics* **66** 5034 (1989).
- ¹¹ Sun, E. R. Engbrecht, T. Bolom *et al.*, "Ultra thin tungsten nitride film growth on dielectric surfaces", *Thin Solid Films* **458** 251 (2004).
- ¹² H. L. Zhang, D. Z. Wang, and N. K. Huang, "The effect of nitrogen ion implantation on tungsten surfaces", *Applied Surface Science* **150** 34 (1999).
- ¹³ B. Pelissier, A. Beaurain, J. P. Barnes *et al.*, "Parallel angle resolved XPS investigations on 12 in. wafers for the study of W and WSix oxidation in air", *Microelectronic Engineering* **85**, 1882 (2008).
- ¹⁴ C. Meunier, C. Monteil, C. Savall *et al.*, "RBS-ERDA, XPS and XRD characterizations of PECVD tungsten nitride films", *Applied Surface Science* **125** 313 (1998).
- ¹⁵ Omar Bchir, Kee Kim, Timothy Anderson *et al.*, "Effect of NH₃ on Film Properties of MOCVD Tungsten Nitride from Cl₄(CH₃CN)W(NⁱPr)", *Journal of The Electrochemical Society* **151** G697 (2004).
- ¹⁶ G. Soto, W. Delacruz, F. F. Castillon *et al.*, "Tungsten nitride films grown via pulsed laser deposition studied in situ by electron spectroscopies", *Applied Surface Science* **214** 58 (2003).
- ¹⁷ K. Dabertrand, "Croissance de diélectrique à forte permittivité par la technique MOCVD en phase liquide pulsée : élaboration et caractérisation de films de HfO₂", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2006).
- ¹⁸ M. Sung, K.-Y. Lim, H.-J. Cho *et al.*, "Roles of Ti, TiN, and WN as an Interdiffusion Barrier for Tungsten Dual Polygate Stack in Memory Devices", *Japanese Journal of Applied Physics* **46**, 2134 (2007).

- ¹⁹ G. Franco, M. Priulla, G. Renna *et al.*, "Influence of the polysilicon doping on the electrical quality of thin oxides: a confrontation between vertical and horizontal furnaces", Materials Science in Semiconductor Processing **4**, 153 (2001).
- ²⁰ « Spectrométrie de masse à ionisation secondaire », Wikipédia l'encyclopédie libre
http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_masse_%C3%A0_ionisation_secondaire
[page consultée le 7 novembre 2008]
- ²¹ « Le décapage ionique », La Surface
<http://www.lasurface.com/xps/decapage.php> [page consultée le 7 novembre 2008]
- ²² « Diagramme d'Ellingham », Wikipédia l'encyclopédie libre
http://fr.wikipedia.org/wiki/Diagramme_d'Ellingham [page consultée le 12 novembre 2008]
- ²³ « Diagramme d'Ellingham », Msn Encarta
http://fr.ca.encarta.msn.com/encyclopedia_761592408/Ellingham_diagramme_d'.html
[page consultée le 12 novembre 2008]
- ²⁴ W. S. Pan and A. J. Steckl, "Selective reactive ion etching of tungsten films in CHF₃ and other fluorinated gases", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **6** 1073 (1988).
- ²⁵ W. M. Greene, D. W. Hess, and W. G. Oldham, "Ion-bombardment-enhanced plasma etching of tungsten with NF₃/O₂", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **6** 1570 (1988).
- ²⁶ T. H. Daubenspeck, E. J. White, and P. C. Sukanek, "The investigation of mixed halogen freon/oxygen tungsten reactive ion etching chemistries with extension to silicon", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **7** 167 (1989).
- ²⁷ J. F. Coulon, G. Turban, P. Rabinzohn *et al.*, "Study of W/Ti triode plasma etching", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **10** 3076 (1992).
- ²⁸ H. C. Lee and S. Vanhaelemeersch, "The etching behavior of tungsten (W) with respect to the orientation of the grain boundary and masking layers", Thin Solid Films **320** 147 (1998).
- ²⁹ T. H. Daubenspeck, E. J. White, and P. C. Sukanek, "Reactive Ion Etching of Tungsten with Chlorinated Fluorocarbons", Journal of Electrochemical Society **136** 2973 (1989).
- ³⁰ Paul Riley and Thomas Clark, "Integrated Chemical Vapor Deposition and Plasma Etchback of Tungsten in a Multichamber, Single-Wafer System", Journal of the Electrochemical Society **138** 3008 (1991).
- ³¹ K. Y. Tsao and H. H. Busta, "Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Tungsten on Polycrystalline and Single-Crystal Silicon via the Silicon Reduction", Journal of Electrochemical Society **131** 2702 (1984).
- ³² H. Lee, D. H. Kim, J. Y. Huh *et al.*, "WSix/WN/polysilicon DRAM gate stack with a 50 Å WN layer as a diffusion barrier and an etch stop", Materials Science in Semiconductor Processing **8** 602 (2005).
- ³³ H. Kim, "Temperature Effect on Tungsten Etching Using a Cl₂/O₂ Helicon Discharge", Journal of the Korean Physical Society **43** 526 (2003).
- ³⁴ H. W. Kim, B. S. Jub, C. J. Kang *et al.*, "Patterning of W/WNx/poly-Si gate electrode using Cl₂/O₂ plasmas", Microelectronic Engineering **65** 285 (2003).
- ³⁵ Reyes Betanzo, S. A. Moshkalyov, A. C. Ramos *et al.*, "Study of Conditions for Anisotropic Plasma Etching of Tungsten and Tungsten Nitride Using SF₆/Ar Gas Mixtures", Journal of The Electrochemical Society **149** G179 (2002).

- ³⁶ X. Li, X. Cao, H. Zhou *et al.*, "A low damage RIE process for the fabrication of compound semiconductor based transistors with sub-100 nm tungsten gates", Micro- and Nano-Engineering MNE 2005 **83** 1159 (2006).
- ³⁷ X. Li, X. Cao, H. Zhou *et al.*, "30 nm Tungsten gates etched by a low damage ICP etching for the fabrication of compound semiconductor transistors", Micro- and Nano-Engineering MNE 2005 **83** 1152 (2006).
- ³⁸ Xu Li, Haiping Zhou, Chris Wilkinson *et al.*, "Optical Emission Spectrometry of Plasma in Low-Damage Sub-100 nm Tungsten Gate Reactive Ion Etching Process for Compound Semiconductor Transistors", Japanese Journal of Applied Physics **45** 8364 (2006).
- ³⁹ Jae-Young Kim, Yu-Kwon Kim, Kwang-Ok Kim *et al.*, "Effects of Nitrogen Additive Gas on Sidewall Passivation in W/TiN/High-k Dielectric Gate Etching", presented at the Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2000 (unpublished).
- ⁴⁰ Guilhem Larrieu and Emmanuel Dubois, "Reactive ion etching of a 20 nanometers tungsten gate using a SF₆/N₂ chemistry and hydrogen silsesquioxane hard mask resist", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **23** 2046 (2005).
- ⁴¹ M. C. Peignon, Ch Cardinaud and G. Turban, "Etching processes of tungsten in SF₆-O₂ radio-frequency plasmas", Journal of Applied Physics **70** 3314 (1991).
- ⁴² Andrew Goodyear, Sinclair Mackenzie, Deirdre Olynick *et al.*, presented at the Papers from the 44th international conference on electron, ion, and photon beam technology and nanofabrication, **18** 3471 (2000).
- ⁴³ S. D. Park, Y. J. Lee, N. G. Cho *et al.*, "Effect of additive gases on the selective etching of tungsten films using inductively coupled halogen-based plasmas", Thin Solid Films **447-448** 586 (2004).
- ⁴⁴ C. Cardinaud, M.-C. Peignon, and P.-Y. Tessier, "Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies", Applied Surface Science **164**, 72 (2000).
- ⁴⁵ G. Oehrlein and H. Williams, "Silicon etching mechanisms in a CF₄/H₂ glow discharge", Journal of Applied Physics **62**, 662 (1987).
- ⁴⁶ Jinghao Chen, Won Yoo, Zerlinda Tan *et al.*, "Investigation of etching properties of HfO based high-K dielectrics using inductively coupled plasma", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **22** 1552 (2004).
- ⁴⁷ Hong Lee, Seung Lee, Ho Moon *et al.*, "Highly Anisotropic Etching of Tungsten-Nitride for an X-Ray Mask Absorber with an Inductively Coupled Plasma System", Japanese Journal of Applied Physics **37** 6819 (1998).
- ⁴⁸ A. Le Gouil, "Etude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement Si/TiN/HfO₂", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2006).
- ⁴⁹ X. Detter, R. Palla, T. Bouterin *et al.*, "Impact of chemistry on profile control of resist masked silicon gates etched in high density halogen-based plasmas", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **21**, 2174 (2003).
- ⁵⁰ Y. Lee and M. Chen, "Silicon doping effects in reactive plasma etching", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **4**, 468 (1986).
- ⁵¹ L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert, "X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **19**, 420 (2001).
- ⁵² C. Hedlund, H. O. Blom, and S. Berg, in *Microloading effect in reactive ion etching*, Orlando, Florida (USA), 1994 (AVS), p. 1962.

- ⁵³ J. Foucher, G. Cunge, L. Vallier *et al.*, "Design of notched gate processes in high density plasmas", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **20**, 2024 (2002).
- ⁵⁴ Y.-F. Wang, L.-C. Wang, M. Shih *et al.*, "Effects of experimental parameters on NF₃ decomposition fraction in an oxygen-based RF plasma environment", Chemosphere **57**, 1157 (2004).

Chapitre 4. Les mécanismes de gravure du W et WN en chimie Cl_2/O_2

4.1 Analyse de la composition des plasmas de type Cl_2/O_2 et leur interaction avec le W et le WN

4.1.1 Analyse XPS sur W et WN après exposition à des plasmas de type Cl_2/O_2

Nous avons étudié l'impact des plasmas de gravure Cl_2/O_2 et Cl_2/O_2 /fluor sur la composition chimique de surface du W et du WN. Pour cela, nous avons analysé par XPS la surface d'une couche de W (WN) après gravure partielle du métal réalisée dans la DPS 200 mm dans les conditions suivantes : puissance source : 300 W, pression : 5 mTorr, puissance de polarisation : 24 W et débit total de Cl_2/O_2 : 100 sccm.

Pour cette étude, le gaz fluoré utilisé dans la DPS est le SF_6 , le NF_3 n'étant pas disponible sur le réacteur de gravure 200 mm. Nous verrons à travers les résultats que la gravure en Cl_2 mène vers une couche réactive quasi inexistante. Nous utiliserons d'abord une étape de gravure en Cl_2 pur (étape de breakthrough) pour graver l'oxyde natif du W ou du WN (35 nm) avant d'étudier les différentes chimies de gravure.

4.1.1.1 Analyse de surface du W

La Figure 4-1 présente les pourcentages des espèces présentes dans le volume sondé par XPS après gravure partielle du W (35 nm) dans les différentes chimies à base de Cl_2/O_2 . A titre de rappel, la référence du W (35 nm) est également donnée.

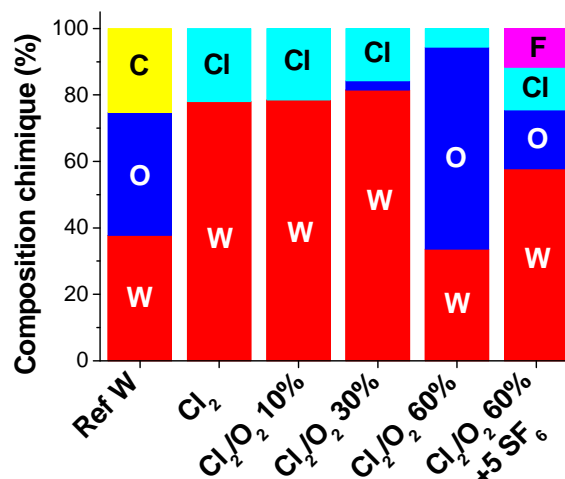


Figure 4-1 : Composition chimique de la surface de W après gravure partielle du métal dans différentes chimies à base de Cl_2/O_2

Comme nous l'avons vu dans le début du chapitre 3, le tungstène avant gravure est composé de tungstène, d'oxygène (essentiellement en surface) ainsi que de carbone de contamination. Après 25 secondes de plasma de chlore, nous constatons que l'oxyde natif a complètement disparu, laissant place à une fine couche réactive de chlore (20%). Dans un régime de gravure, c'est-à-dire pour des proportions d'oxygène inférieures ou égales à 30%, la couche réactive est quasi inexistante et est composée uniquement de chlore et d'un peu d'oxygène. Par conséquent, pour les trois gravures partielles en Cl_2 , Cl_2/O_2 10% et 30%, la couche réactive est sensiblement identique. Dans le régime à taux d'oxygène élevé (60% d' O_2) nous observons une augmentation importante de l'oxygène en surface, reflétant l'oxydation du métal : la gravure est stoppée. Enfin, l'ajout d'une faible quantité de fluor dans le plasma réduit de manière très significative la couche réactive en surface du tungstène. Dans ce dernier essai, la couche réactive est composée de 12% de F, 13% de Cl, 17% d'O et 58% de W. Avec l'ajout de fluor, l'oxydation du W laisse place à une compétition entre l'oxydation et la gravure du W comme nous l'avons décrit lors de l'étude des cinétiques de gravure du métal.

Une analyse détaillée des spectres XPS de la fenêtre $\text{W}4f$ est présentée sur la Figure 4-2. Ces spectres ont été obtenus dans les conditions de gravure partielles suivantes : b) Cl_2 , c) Cl_2/O_2 60% et d) Cl_2/O_2 60% + 5 sccm de SF_6 . La Figure 4-2-a rappelle la référence W 40 nm.

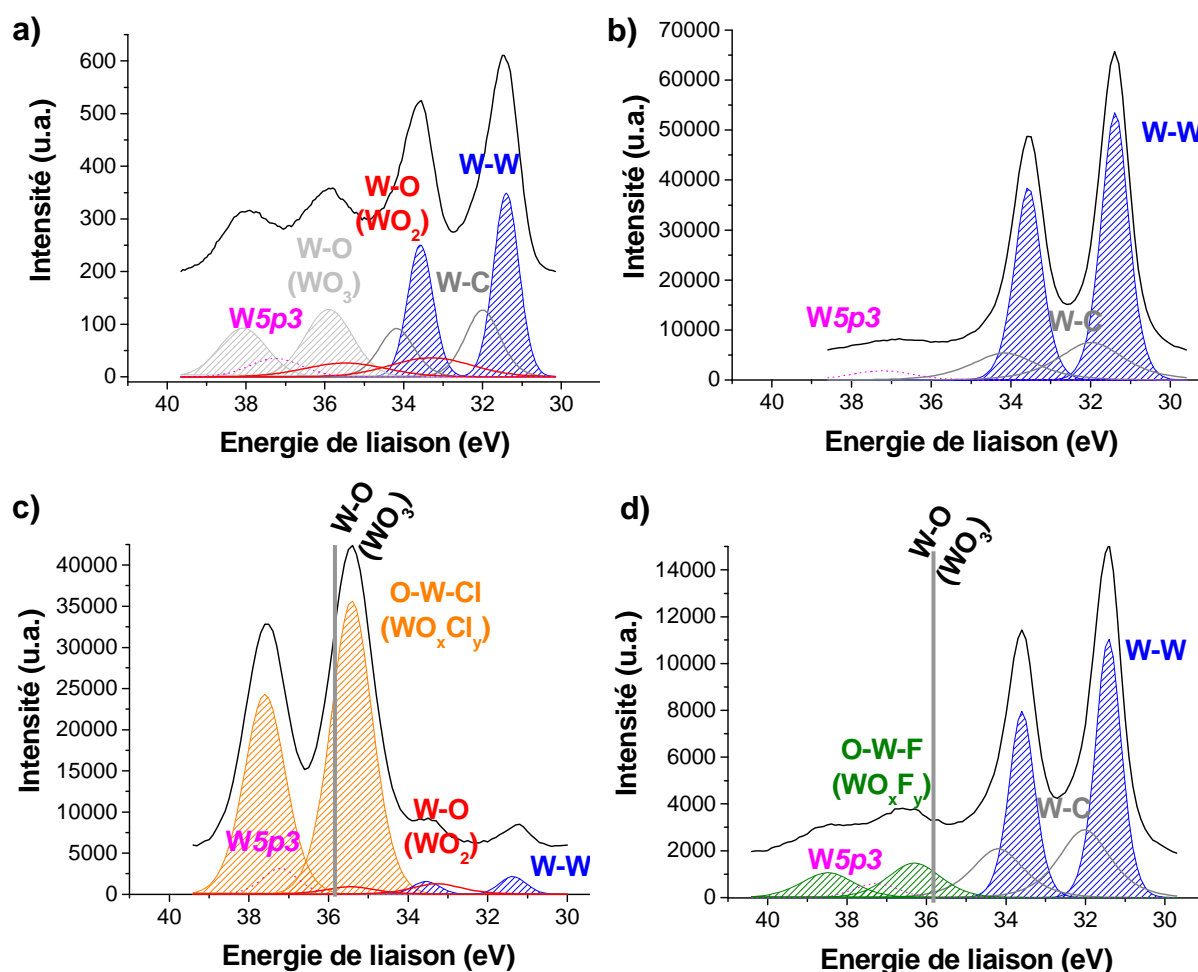


Figure 4-2 : Spectres XPS $\text{W}4f$ obtenus sur une surface de W : a) comme référence, et après gravure partielle en : b) Cl_2 , c) Cl_2/O_2 60% et d) Cl_2/O_2 60% + 5 sccm de SF_6

🔍 Analyse des spectres XPS

Après un plasma de chlore, on retrouve, dans la fenêtre $\text{W}4f$, uniquement les contributions W-W et W-C . L'oxyde natif a bien été retiré puisque les contributions W-O (dans WO_2 et WO_3) sont supprimées. Il semble que le chlore, présent en surface, ne soit pas lié au tungstène puisque qu'aucune liaison de type W-Cl n'apparaît. D'après la littérature¹, il y a un décalage des spectres WCl_6 et WOCl_4 de 5,5 eV et 5,8 eV par rapport au signal du tungstène dans la liaison W-W . Sur le spectre du chlore $\text{Cl}2p$ (non montré ici), il existe un seul pic à $198,8 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$. Nous supposons qu'il s'agit d'un environnement Cl-Cl puisqu'il n'y a pas de contribution de type W-Cl sur le spectre du $\text{W}4f$ et qu'on ne détecte pas d'oxygène. La littérature² ne présentant aucune valeur concernant le chlore lié au tungstène dans le spectre $\text{Cl}2p$, nous resterons donc prudents sur la détermination des contributions du spectre du chlore.

Les spectres $\text{W}4f$ pour les chimies Cl_2/O_2 10% et Cl_2/O_2 30% ne sont pas représentés puisqu'ils ne font apparaître aucune nouvelle contribution. Sur la Figure 4-2-c, pour une chimie Cl_2/O_2 60%, nous détectons un pic à 35,4 eV. Il ne peut s'agir de WO_3 car l'énergie de liaison est trop faible. Il est probable que le pic que nous détectons à 35,4 eV corresponde à un environnement de type WO_xCl_y très riche en oxygène ($x \sim 2$ et $y \sim 0,15$). Nous notons en parallèle deux doublets générés sur le spectre du chlore à 197,8 eV et 199,4 eV. Le spectre

OLs de l'oxygène présente quant à lui une seule contribution à 530,8 eV, entre les pics WO_2 et WO_3 positionnés respectivement à 530,5 et 531 eV.

L'ajout de fluor dans le plasma oxydant fait apparaître une liaison sur le spectre du tungstène à 36,3 eV. Ce pic indique que la surface du tungstène est de type WO_xF_y comme l'a présenté M. C. Peignon dans sa thèse⁶. Le fluor étant plus électronégatif que l'oxygène, le remplacement d'un oxygène (ou plusieurs) dans WO_3 par un atome de fluor (ou plusieurs) déplace le doublet vers les hautes énergies de liaison. Par conséquent, ce pic positionné à 36,3 eV est bien attribué à la présence d'espèces $\text{W-O}_x\text{-F}_y$.

∞ Interprétation des résultats

Pour accompagner l'interprétation de ces résultats XPS, nous rappelons sur la Figure 4-3 les vitesses de gravure du W dans une chimie à base de Cl_2/O_2 en fonction du pourcentage d'oxygène.

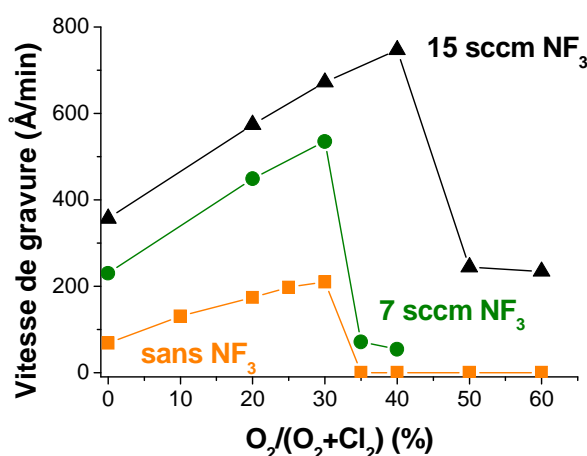


Figure 4-3 : Cinétiques de gravure du W en chimie à base de $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$, en fonction du pourcentage d'oxygène

En régime de gravure, en chimie Cl_2 ou Cl_2/O_2 ($\text{O}_2 < 35\%$), la couche réactive en surface du tungstène est négligeable. Pour un pourcentage d'oxygène supérieur à 35%, le tungstène exposé au plasma Cl_2/O_2 s'oxyde et forme en surface une couche de type WO_2 : la gravure du métal est alors stoppée.

Avec l'ajout de fluor dans le mélange gazeux, la composante de type WO_2 à 35,4 eV disparaît. La couche réactive en surface du tungstène est de type WO_xF_y justifiant le passage d'un régime d'oxydation vers un régime de gravure.

4.1.1.2 Analyse de surface du WN

La Figure 4-4 présente les pourcentages des espèces présentes dans le volume sondé par XPS après gravure partielle du WN (35 nm) dans les différentes chimies à base de Cl_2/O_2 . Trois plasmas sont étudiés pour le nitrure de tungstène : Cl_2 , Cl_2/O_2 10% et Cl_2/O_2 30%. A titre de rappel, la référence du WN (35 nm) est également donnée.

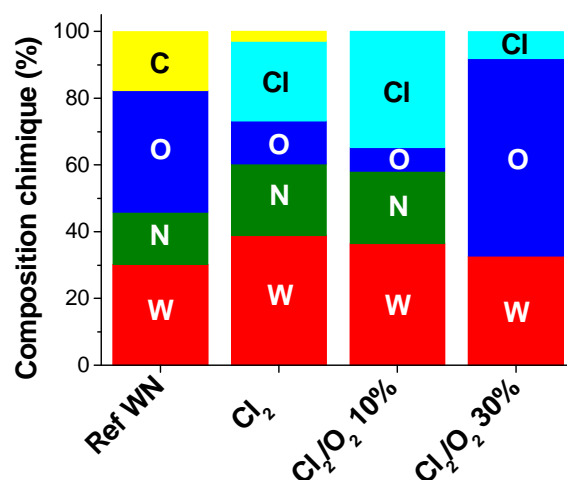


Figure 4-4 : Composition chimique de la surface de WN après gravure partielle du métal dans différentes chimies à base de Cl_2/O_2

Après un plasma de Cl_2 , l'oxyde natif et la contamination carbone sont retirés. Il reste tout de même de l'oxygène (13%) mais nous avons vu, à travers les analyses XPS résolues angulairement, que l'oxygène était présent dans l'ensemble de la couche métallique. Après un plasma Cl_2/O_2 10%, qui correspond toujours à un régime de gravure, nous retrouvons approximativement la même couche réactive en surface du WN avec 7% d'O et 35% de Cl. Dans un régime où la gravure est stoppée, c'est-à-dire avec 30% d'oxygène, nous détectons un fort pourcentage d'oxygène (59%). Cette couche réactive sur la surface du nitrure de tungstène est d'ailleurs très épaisse puisque l'XPS ne détecte pas le nitrure de tungstène sous-jacent. L'XPS permettant de sonder environ 10 nm de la surface d'un matériau, nous estimons que l'épaisseur de cette couche réactive est de l'ordre de 10 nm.

L'analyse détaillée des spectres XPS du $\text{W}4f$ nous donnera la nature précise des couches réactives en surface. Nous pourrions ainsi comparer ces résultats avec ceux obtenus pour le tungstène. La Figure 4-5 présente les spectres du tungstène $\text{W}4f$ pour les gravures partielles suivantes : b) Cl_2 , c) Cl_2/O_2 10% et d) Cl_2/O_2 30%. La Figure 4-5-a renvoie à la référence du WN 40 nm.

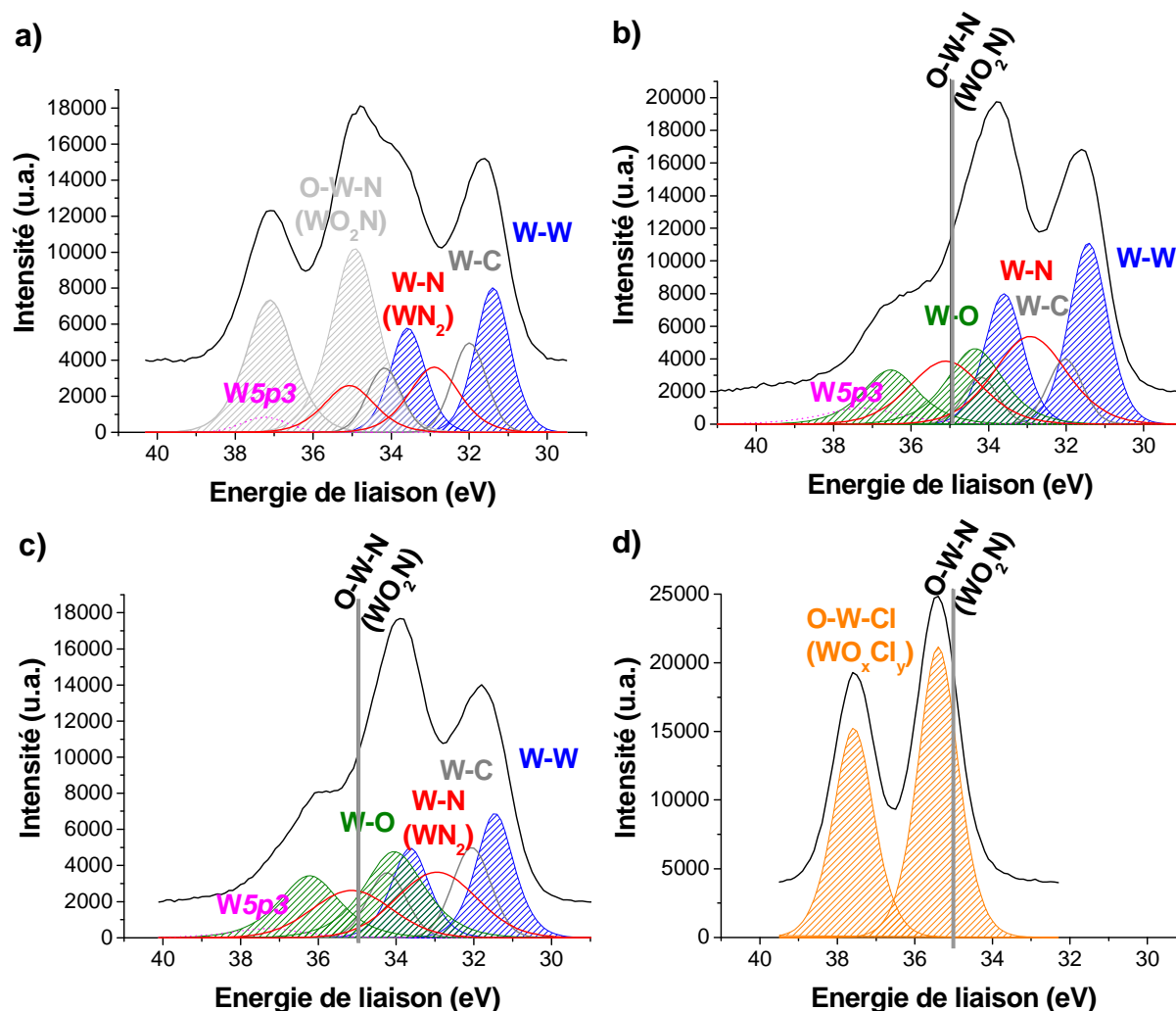


Figure 4-5 : Spectres XPS W4f obtenus sur une surface de WN : a) comme référence, et après gravure partielle en : b) Cl_2 , c) Cl_2/O_2 10% et d) Cl_2/O_2 30%

🔍 Analyse des spectres XPS

Après la gravure partielle du WN en Cl_2 (Figure 4-5-b), la composante WO_2N positionné dans le chapitre précédent à 35 eV est supprimée. En revanche, une nouvelle composante apparaît à 34,3 eV que nous attribuons à un sous-oxyde de type WO_xCl_y avec $x \in [1;2]$ et $y \in [3;4]$. Sur le spectre $\text{Cl}2p$ du chlore, le pic correspondant à cet environnement est positionné à 197,3 eV. Sur le spectre $\text{O}1s$ de l'oxygène, l'unique contribution à 530 eV, qui se positionne à une énergie de liaison plus faible que pour l'environnement WO_2 , confirme bien un environnement plus pauvre en oxygène ($x \in [0;1]$). Enfin, le spectre $\text{N}1s$ de l'azote ne présente cette fois-ci que la contribution de l'azote lié au tungstène dans l'environnement WN_2 à 397 eV. Il n'y a, par conséquent, pas de contribution de type WO_xN_y dans la couche réactive.

Avec l'ajout de 10% d'oxygène, nous sommes toujours dans un régime de gravure. Le spectre W4f du tungstène présenté sur la Figure 4-5-c montre que la couche réactive est identique à celle présentée sur la Figure 4-5-b. La gravure partielle du métal dans une chimie de type Cl_2/O_2 mène donc toujours à la même couche réactive comme l'a montré aussi les essais sur tungstène. Ce constat est valable **dans un régime de gravure**, quel que soit le pourcentage d'oxygène présent dans la phase gazeuse.

Avec l'ajout de 30% d'oxygène dans la phase gazeuse du plasma, la gravure du nitrure de tungstène est stoppée. Nous notons, sur le spectre W4f du tungstène, un seul doublet attribué à l'environnement oxydé (Figure 4-5-d). La couche réactive en surface du WN est de type WO_xCl_y avec $x \sim 2$ et $y \sim 0,2$ tout comme dans le cas de l'oxydation du W. Nous retrouvons exactement le même environnement de liaison qui se traduit par un positionnement identique des pics dans les fenêtres Cl2p , O1s et W4f . Cette oxydation prématurée à 30% d'oxygène dans le plasma Cl_2/O_2 est liée à la présence initiale d'oxygène dans la couche métallique qui favorise la création d'un environnement W-O très riche en oxygène.

∞ Interprétation des résultats

Pour rappel, la Figure 4-6 donne les vitesses de gravure du W et du WN en chimie Cl_2/O_2 .

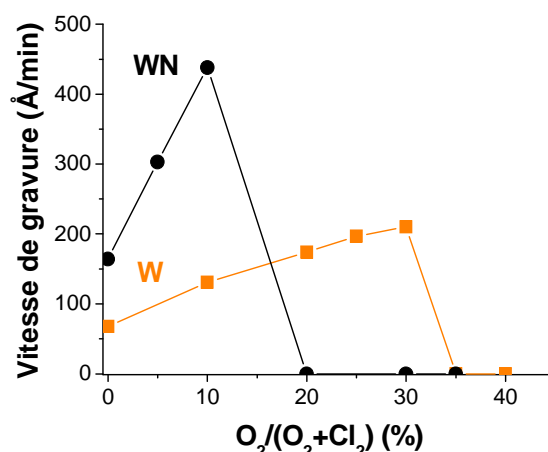


Figure 4-6 : Cinétiques de gravure du W et du WN en chimie Cl_2/O_2 en fonction du pourcentage d'oxygène

En régime de gravure, l'exposition du WN à un plasma Cl_2/O_2 mène à une couche réactive en surface du métal de type WO_xCl_y riche en chlore. Cette couche réactive se forme grâce à l'oxygène présent dans le nitrure de tungstène puisqu'elle apparaît même après un plasma en Cl_2 pur. Au-delà de 10% d'oxygène dans la phase gazeuse, le métal est oxydé et une épaisse couche de type WO_2 se forme en surface comme dans le cas du W. Cependant, la présence initiale d'oxygène dans le WN entraîne une oxydation plus précoce du métal dans les plasmas Cl_2/O_2 .

4.1.2 Analyses des plasmas Cl_2/O_2 par spectrométrie de masse lors de la gravure du W et WN

Nous avons utilisé la spectrométrie de masse afin de connaître les espèces présentes dans la phase gazeuse du plasma lors de la gravure du W (WN). Nous avons analysé uniquement les ions et non les neutres dont l'étude est difficile à mettre en œuvre (cf. chapitre 2). Nous avons donc étudié les ions du plasma qui sont issus de l'ionisation des espèces neutres (molécules et radicaux). L'objectif de cette partie est de fournir une information qualitative de la nature des espèces ioniques présentes dans le plasma, et notamment les espèces responsables de la gravure du W (WN) et les produits de gravure. Les spectres présentés au cours de ce travail ont été normalisés par rapport au courant total de manière à pouvoir les comparer.

L'ensemble des gravures a été réalisé dans la DPS 300 sur deux types de plaques 300 mm :

- ✧ Plaques avec un SiO_2 épais.
- ✧ Plaques avec un dépôt W ou WN épais d'environ 35 nm.

Pour les plaques SiO_2 , les chimies de gravure du W (WN) de type Cl_2/O_2 ont été employées sans puissance RF appliquée au substrat. Dans ces conditions expérimentales, la gravure de l'oxyde n'a pas lieu et la détection des masses dans les plasmas étudiés est donc représentative des espèces réactives présentes dans le plasma seul. Nous verrons ensuite parmi ces espèces quelles sont celles potentiellement responsables de la gravure du métal. Pour la gravure du métal, une première étape de gravure en chlore est employée pour supprimer l'oxyde de tungstène en surface des plaques. Puis, l'étape de gravure pour la spectrométrie de masse se déroule dans les conditions suivantes : débit de gaz total : 80 sccm, puissance d'autopolarisation : 15 W, puissance source : 450 W et pression : 5 mTorr. Dans ces conditions expérimentales, les vitesses de gravure du W et du WN, en fonction du ratio d'oxygène, sont proches des vitesses de gravure obtenues dans le réacteur 300 mm Lam Versys Kiyō. Nous supposons ainsi que nous travaillons dans des conditions équivalentes et pouvons, par conséquent, relier les résultats de la spectrométrie de masse avec l'étude des cinétiques de gravure.

4.1.2.1 Analyse des plasmas Cl_2/O_2 , sans gravure métallique

La Figure 4-7 présente les spectres de masse des espèces ioniques présentes dans un plasma a) Cl_2 et b) Cl_2/O_2 avec 2,5% d' O_2 .

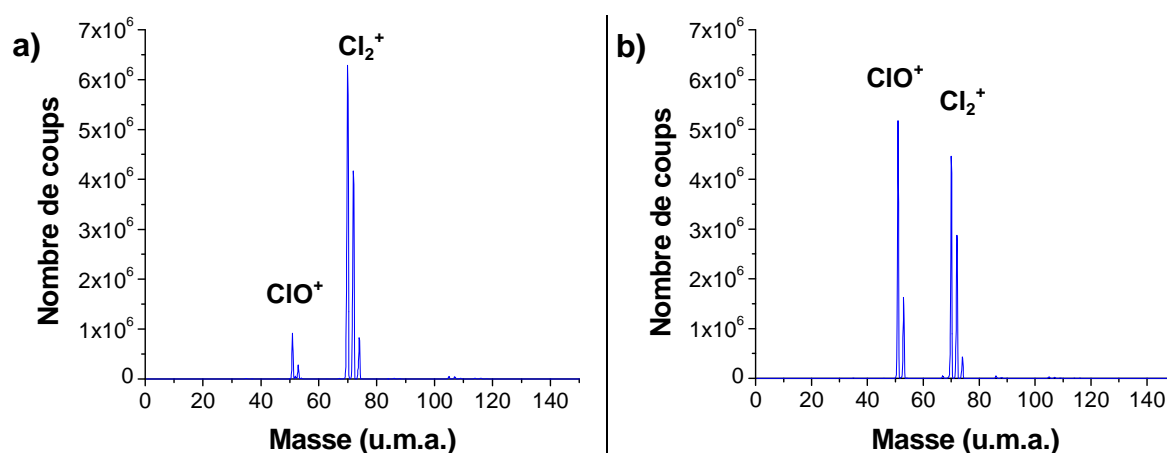


Figure 4-7 : Spectres de masse en ions obtenus sur un substrat oxyde dans les conditions de gravure suivantes : a) 80 sccm Cl_2 et b) 78 sccm Cl_2 + 2 sccm O_2

Nous pouvons noter que les deux espèces ioniques principales sont Cl_2^+ et ClO^+ . D'autres espèces ioniques sont également détectées comme le Cl^+ ou le Cl_2O^+ mais restent négligeables. La première remarque que nous pouvons faire en comparant ces deux essais est l'augmentation flagrante des espèces ClO^+ avec l'ajout de seulement 2,5% d' O_2 .

✧ Interprétation des résultats

Les espèces ClO^+ sont certainement formées par recombinaison de l'oxygène et du chlore atomiques sur les parois du réacteur. Cette réaction semble très favorable comme si le chlore pompait tout l'oxygène atomique de la phase gazeuse. En effet, avec seulement 2 sccm d' O_2 , l'espèce ClO^+ présente en aussi forte concentration que l'espèce Cl_2^+ . Le ClO^+ présent

dans un plasma de chlore pur peut provenir de la gravure du dôme en Al_2O_3 , rejetant ainsi de l'oxygène dans la phase gazeuse du plasma. En effet, le dôme du réacteur situé sous l'antenne RF est bombardé par des ions très énergétiques (jusqu'à 100 eV^3) en raison du couplage capacitif parasite entre l'antenne et le plasma.

Afin de mieux suivre l'évolution des espèces ioniques présentes dans la phase gazeuse de plasmas de Cl_2/O_2 , nous avons tracé la variation des espèces ioniques en fonction du pourcentage d'oxygène (Figure 4-8).

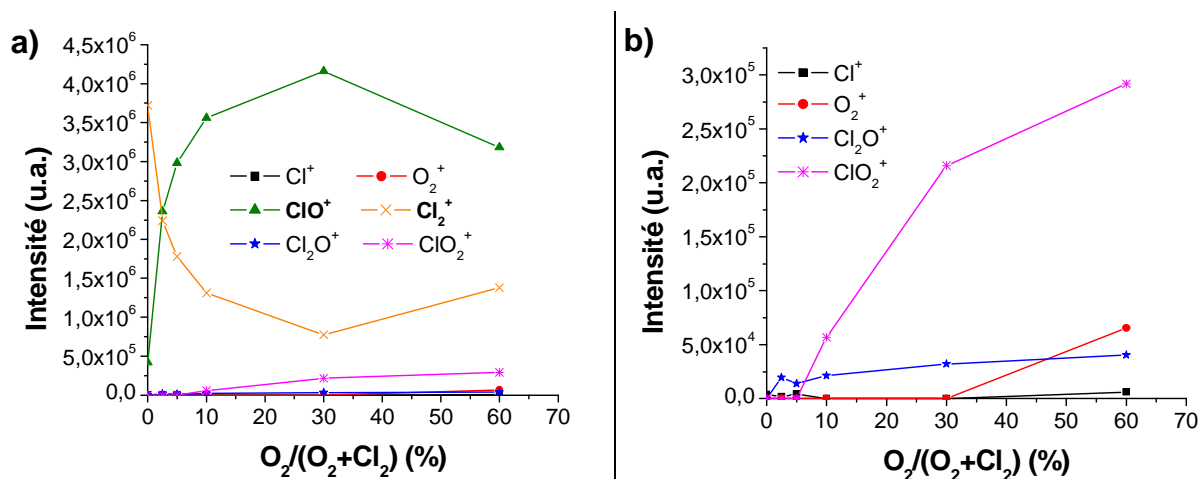


Figure 4-8 : Evolution des ions de type a) Cl^+ , O_2^+ , ClO^+ , Cl_2^+ , Cl_2O^+ , ClO_2^+ présents dans un plasma de Cl_2/O_2 pour différents ratios d'oxygène ; b) Le même graphique mais présenté sans les ions majoritaires ClO^+ et Cl_2^+

Les deux espèces majoritaires ClO^+ et Cl_2^+ évoluent de manière opposée. Avec l'augmentation d'oxygène dans le plasma, les espèces ClO^+ augmentent rapidement jusqu'à une saturation vers 30% d'oxygène (Figure 4-8-a). Au-delà des 30% d'oxygène, la diminution des espèces ClO^+ est essentiellement liée à la création d'espèces plus riches en oxygène comme ClO_2^+ et O_2^+ (Figure 4-8-b).

Cette étude préliminaire permet de montrer que l'espèce ionique majoritaire dans les plasmas Cl_2/O_2 est ClO^+ . Les ions ClO^+ jouent certainement un rôle important sur l'augmentation de la vitesse de gravure du W (WN) avec l'ajout d'oxygène dans un plasma de chlore. La prochaine étape consiste à étudier l'évolution des espèces du plasma en fonction du pourcentage d'oxygène, pendant la gravure du W puis du WN.

4.1.2.2 Analyse des plasmas Cl_2/O_2 pendant la gravure du W

La comparaison des spectres en masse obtenus pendant la gravure du W avec ceux obtenus pendant l'étude du plasma seul, permet d'identifier les produits de gravure d'une part et de vérifier quelles sont les espèces mises à contribution pour la gravure du métal d'autre part.

La Figure 4-9 présente les spectres en masse des espèces ioniques présentes dans le plasma lors de la gravure du W en a) Cl_2 et b) Cl_2/O_2 2,5%.

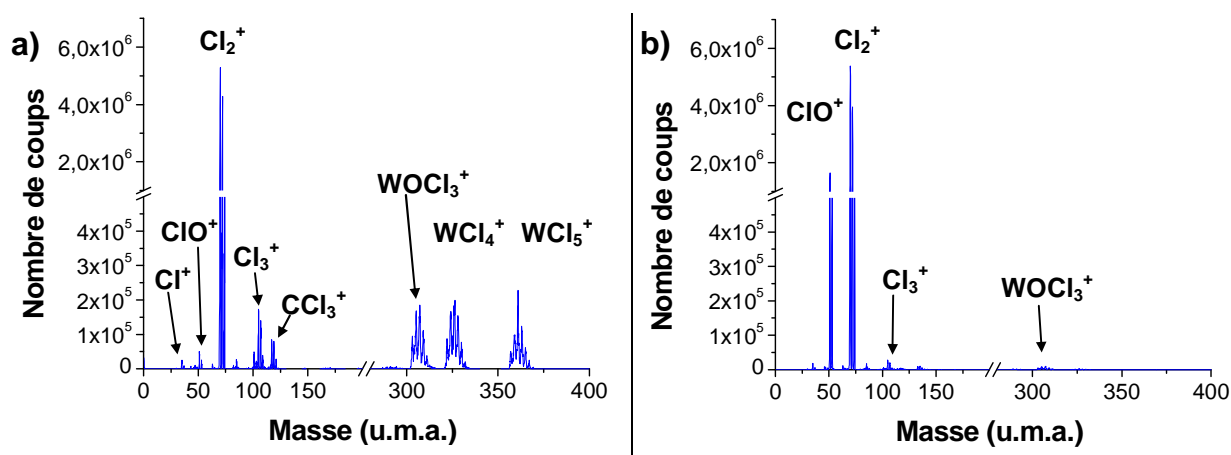


Figure 4-9 : Spectres de masse en ions obtenus sur un substrat W dans les conditions de gravure suivantes : a) 80 sccm Cl_2 et b) 78 sccm Cl_2 + 2 sccm O_2

∞ Analyse des spectres en Cl_2 pur et Cl_2/O_2

Les spectres en masse obtenus pendant la gravure du tungstène en chimie Cl_2/O_2 sont un peu plus complexes que ceux obtenus sans gravure et laissent apparaître de nouvelles espèces. Nous notons plus particulièrement sur la Figure 4-9-a la présence des produits de gravure formés WOCl_3^+ , WCl_4^+ et WCl_5^+ .

Sur la Figure 4-9-b, nous observons seulement une faible quantité d'espèces ioniques à base de tungstène : WOCl_3^+ . Les espèces ioniques majoritaires sont ClO^+ et Cl_2^+ comme dans le cas d'un plasma Cl_2/O_2 sans gravure.

∞ Interprétation des résultats

Il est fort probable que les espèces ioniques WOCl_3^+ , WCl_4^+ et WCl_5^+ sont représentatives des produits de gravure WOCl_4 et WCl_6 . Cependant, avec l'ajout d'oxygène dans le plasma, la densité de produits de gravure devient négligeable (Figure 4-9-b). Nous estimons que ce phénomène est attribué au collage des produits de gravure sur les parois du réacteur. Le mécanisme semble similaire au mécanisme de gravure du silicium en chimie Cl_2 et Cl_2/O_2 mis en évidence par G. Cunge *et al.*⁴ (Figure 4-10).

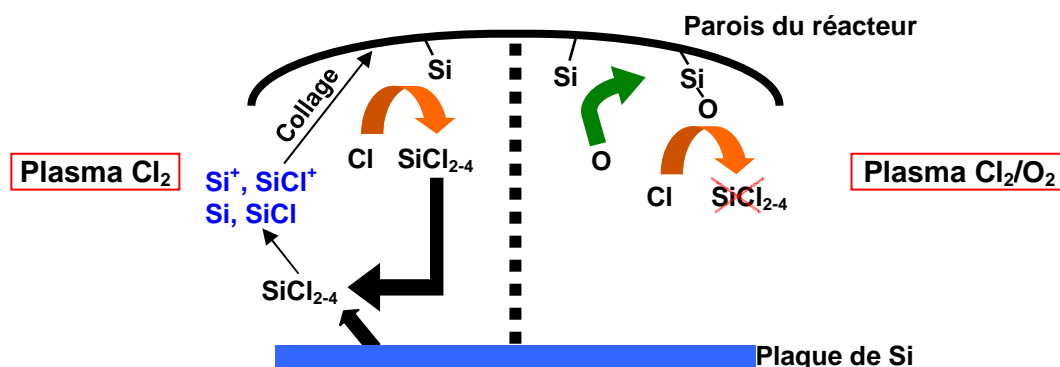


Figure 4-10 : Schéma du recyclage des espèces à base de silicium

Sur la partie de gauche de schéma (dans un plasma sans O_2) le silicium suit le cycle suivant : les produits SiCl_2 et SiCl_4 issus de la gravure du silicium sont dissociés et ionisés jusqu'à former des espèces qui sont déposées sur les parois du réacteur. Ces espèces sont ensuite recyclées dans le plasma sous la forme SiCl_2 et SiCl_4 après avoir interagi avec le

chlore sur les parois du réacteur. Sur la partie droite du schéma (avec l'ajout d' O_2) les atomes d'oxygène fixent, de manière irréversible, le silicium sur les parois du réacteur. Une épaisse couche de type SiO_xCl_y croît sur les parois du réacteur et ne peut être gravée par le chlore du plasma. La densité d'espèces SiCl_2 et SiCl_4 , dans la phase gazeuse du plasma, est alors plus faible.

Dans le cas de la gravure tungstène en chimie Cl_2/O_2 , nous supposons donc que les atomes de chlore ne peuvent casser les liaisons W-O qui se forment sur les parois du réacteur. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons exposé une plaque de tungstène volontairement oxydée (plasma d' O_2) à un plasma de Cl_2 pur pour ainsi montrer que le chlore ne grave pas l'oxyde de tungstène. Pour simuler l'interaction des ions de faible énergie bombardant les parois du réacteur, nous avons supprimé le bombardement ionique (tension de polarisation nulle).

La gravure du WO_2 dans un plasma de chlore est nulle. En conséquence, dans un plasma Cl_2/O_2 , la densité des produits de gravure à base de tungstène recyclés dans la phase gazeuse du plasma est très faible.

∞ Evolution des ions ClO^+ et Cl_2^+ en fonction du ratio d' O_2 dans un plasma Cl_2/O_2

Nous nous focalisons à présent sur les espèces réactives présentes dans le plasma et qui peuvent contribuer à la gravure du tungstène. Pour cela il est intéressant de comparer les deux espèces majoritaires ClO^+ et Cl_2^+ présent dans un plasma Cl_2/O_2 avec et sans gravure du tungstène (Figure 4-11).

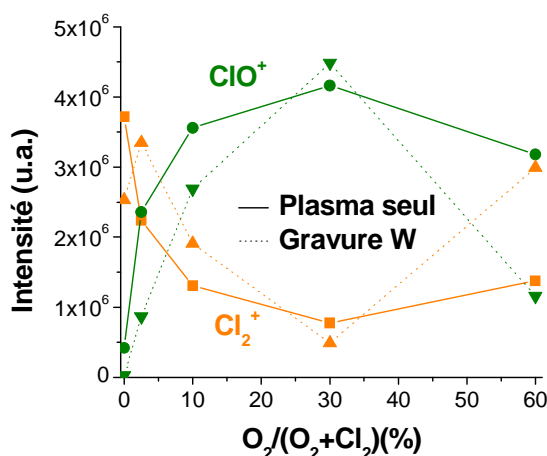


Figure 4-11 : Evolution des ions ClO^+ et Cl_2^+ présents dans un plasma Cl_2/O_2 avec et sans gravure tungstène suivant le pourcentage d'oxygène

L'évolution des espèces ioniques en fonction du pourcentage d'oxygène avec et sans gravure du tungstène est similaire (Figure 4-11). Nous pouvons cependant noter qu'entre 0 et 30% d' O_2 , qui correspond au régime de gravure du tungstène, la densité de ClO^+ mesurée pendant la gravure du W est moins élevée.

∞ Interprétation des résultats

Cette diminution de l'intensité de ClO^+ semble montrer que ces espèces ioniques sont mises à contribution pendant la gravure du tungstène contrairement aux espèces Cl_2^+ . Pour confirmer le rôle majeur des ions ClO^+ , nous avons comparé l'impact sur la vitesse de gravure du tungstène : de l'augmentation de la densité de Cl_2^+ d'une part et de l'augmentation de la densité de ClO^+ d'autre part. Nous avons montré que la vitesse de

gravure du tungstène augmente quand la densité de ClO^+ augmente. Les détails du protocole expérimental sont les suivants :

Nous avons comparé les vitesses de gravure du tungstène dans une chimie Cl_2 pur (qui contient essentiellement des ions Cl_2^+) et une chimie Cl_2/O_2 avec 10% d' O_2 (qui contient essentiellement des ions ClO^+). Nous avons mesuré pour deux débits de gaz différents (80 sccm et 111 sccm) les vitesses de gravure du métal. Nous avons représenté sur la Figure 4-12 l'augmentation en pourcentage de la vitesse de gravure du W pour ces deux chimies différentes et ces deux flux différents :

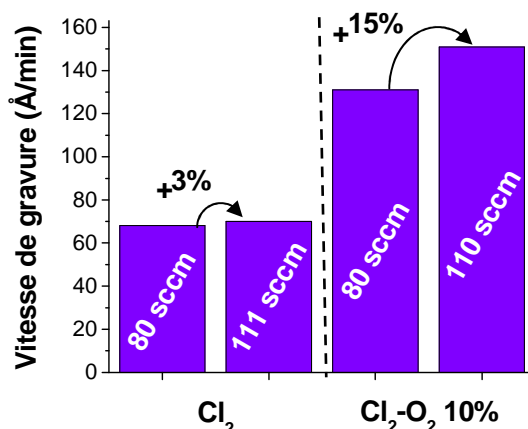


Figure 4-12 : Evolution des vitesses de gravure du W en fonction du débit total et de la chimie (Cl_2 ou Cl_2/O_2 10%)

L'augmentation de la densité de Cl_2^+ n'a aucun impact sur la vitesse de gravure du W. En revanche, l'augmentation de la densité de ClO^+ dans la phase gazeuse du plasma permet d'accroître la vitesse de gravure du W de 15%. Avec l'ajout d'oxygène, la création des espèces ioniques ClO^+ permet d'accélérer la réaction à la surface du tungstène et de créer des produits de gravure plus volatils de type WOCl_4 . La vitesse de gravure du tungstène est ainsi plus élevée.

Dès lors, nous pouvons faire un parallèle avec les études de C. C. Hsu *et al.* sur la gravure du ruthénium en chimie $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ⁵. En effet, l'auteur propose le mécanisme de gravure suivant :

La gravure du ruthénium semble provenir essentiellement de la synergie entre les ions ClO^+ et les neutres ClO présents dans la phase gazeuse du plasma. Dans cet article⁵, l'auteur présente l'évolution de la vitesse de gravure du Ru, de la densité de radicaux ClO et de la fraction des ions ClO^+ présents dans la phase gazeuse d'un plasma $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$, en fonction du pourcentage d'oxygène. Il trouve la même tendance et la même variation pour ces trois données. Il en tire la conclusion suivante : le fait que la vitesse de gravure change de façon significative quand la concentration en ClO^+ et ClO dans la phase gazeuse du plasma évolue de manière significative suggère que la synergie des ions ClO^+ avec les neutres ClO est responsable de cette accélération de la gravure du métal.

Nous mettons nous aussi en avant cette observation pour la gravure du W en Cl_2/O_2 . La Figure 4-13 illustre très bien la dépendance entre la vitesse de gravure du tungstène et la densité de ClO^+ présent dans la phase gazeuse du plasma. Nous avons tracé sur ce graphique l'évolution de la vitesse de gravure du W en fonction de l'intensité des ions ClO^+ mesurée pendant la gravure du W pour les différents plasmas Cl_2/O_2 .

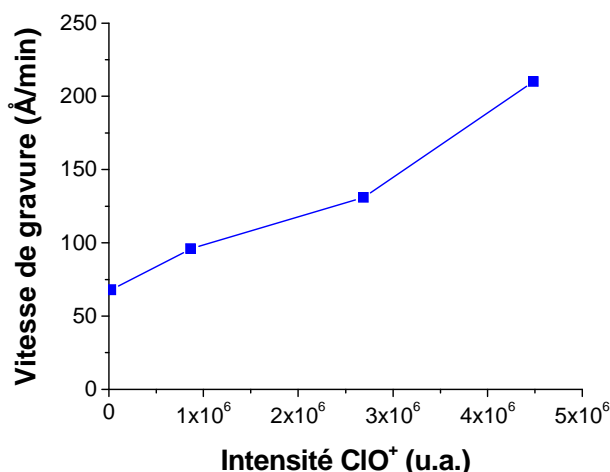


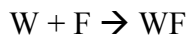
Figure 4-13 : Evolution de la vitesse de gravure du tungstène en fonction de l'intensité des ions ClO^+ présents dans le plasma de Cl_2/O_2

La vitesse de gravure du W varie de manière linéaire avec l'intensité de ClO^+ mesurée pendant la gravure du W. En définitive, l'augmentation de la gravure du W avec l'ajout d' O_2 dans un plasma Cl_2 semble résulter principalement de la synergie entre les ions ClO^+ et les neutres ClO .

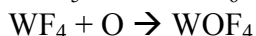
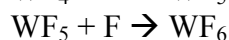
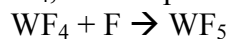
∞ Conclusion

Pour compléter les analyses de spectrométrie de masse lors de la gravure du tungstène en Cl_2/O_2 , nous allons évoquer l'impact de l'ajout du fluor sur les cinétiques de gravure. L'ajout du fluor menant à une vitesse de gravure beaucoup plus élevée, les essais de spectrométrie de masse n'ont pu être réalisés. En effet, les temps d'acquisition d'un spectre en masse sont trop longs vis-à-vis de la gravure complète de la couche de 35 nm de tungstène. Et les épaisseurs de métal ne pouvant excéder 35 nm, nous n'avons pu compléter cette étude sur les plasmas à base de Cl_2/O_2 . Cependant, M. C. Peignon⁶ a, dans sa thèse, étudié les plasmas à base de SF_6/O_2 pour la gravure du tungstène. Nous pouvons retenir de cette étude que l'utilisation de plasma de SF_6/O_2 pour la gravure du tungstène conduit à deux types de produits de gravure : WF_6 et WOF_4 . De plus, à partir des données thermodynamiques⁷, A. Picard *et al.*⁸ ont proposé les réactions suivantes :

- Formation de fluorures de tungstène :



- Fluorination ou oxydation de WF_4 , activée par le bombardement ionique :



Enfin, pour présenter un mécanisme de gravure possible en chimie $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$, nous rappelons sur la Figure 4-14 les cinétiques de gravure du tungstène en fonction du pourcentage d' O_2 et pour différents débits de fluor (NF_3).

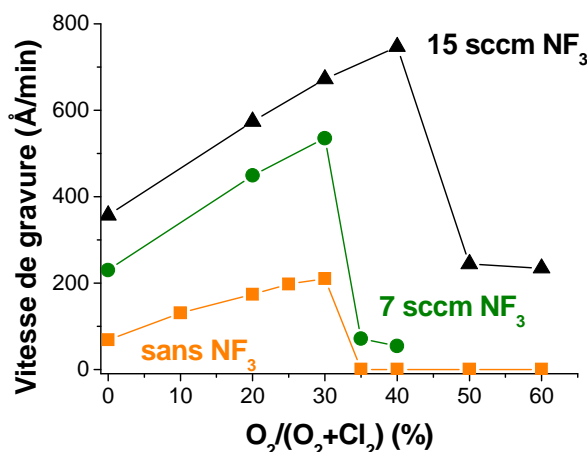


Figure 4-14 : Cinétiques de gravure du W en chimie à base de $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$, en fonction du pourcentage d'oxygène

A partir de ce graphique, de l'étude des plasmas Cl_2/O_2 et du postulat tiré de la thèse de M. C. Peignon, nous proposons le mécanisme de gravure suivant :

- Pour un pourcentage d'oxygène donné, l'augmentation du débit de fluor permet d'augmenter la vitesse de gravure du W. La gravure du tungstène est donc en partie due à la grande réactivité du fluor avec le tungstène pour former des produits de gravure volatils WF_6 et WOF_4 .
- Pour un débit de fluor fixé, la gravure du tungstène augmente avec la densité des ions ClO^+ présents dans le plasma.

Le mécanisme de gravure du tungstène en chimie $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$ serait donc l'association de la gravure spontanée du tungstène avec le fluor et de la réaction des ions ClO^+ avec le métal.

Nous allons à présent nous intéresser à l'analyse des plasmas Cl_2/O_2 pendant la gravure du WN. Nous allons mesurer l'impact de l'azote contenu dans le nitrure de tungstène sur la phase gazeuse du plasma et distinguer quels sont les nouveaux produits de gravure.

4.1.2.3 Analyse des plasmas Cl_2/O_2 pendant la gravure du WN

La Figure 4-15 présente les spectres en masse des espèces ioniques présentes dans le plasma lors de la gravure du WN en a) Cl_2 et b) Cl_2/O_2 2,5%. Nous pouvons ainsi comparer ces spectres avec les résultats obtenus lors de la gravure du W.

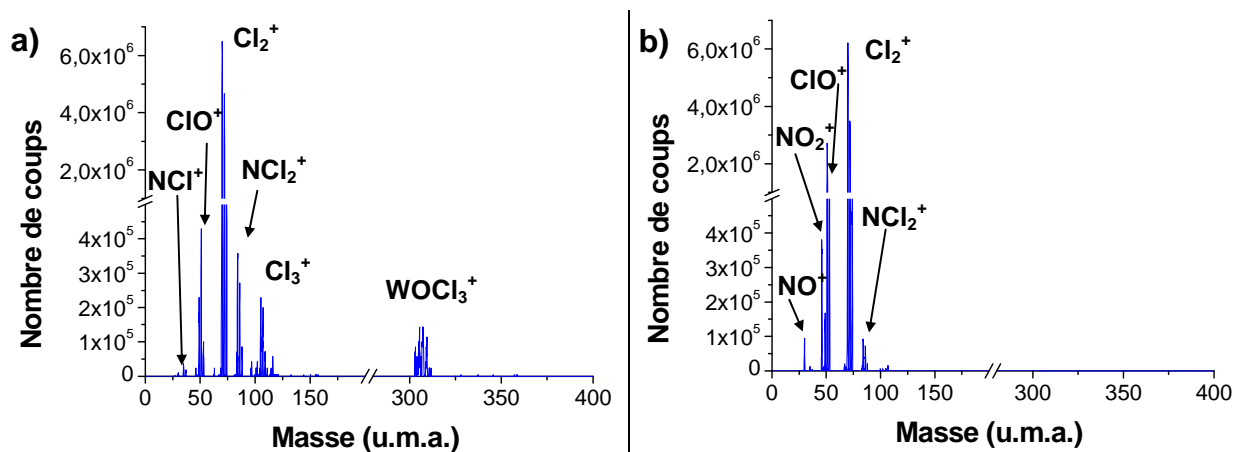


Figure 4-15 : Spectres de masse en ions obtenus sur un substrat WN dans les conditions de gravure suivantes : a) 80 sccm Cl_2 et b) 78 sccm Cl_2 + 2 sccm O_2

☞ Analyse des spectres en Cl_2 pur et Cl_2/O_2

Contrairement à la gravure du tungstène en chlore pur, les produits de gravure de type WCl_6 sont inexistantes pendant la gravure du WN en Cl_2 (Figure 4-15-a). De plus, deux nouvelles espèces ioniques apparaissent : NCl^+ et NCl_2^+ . Elles proviennent de la réaction du chlore avec l'azote. Enfin, les ions ClO^+ sont fortement présents pendant la gravure du WN en Cl_2 pur. L'insertion de 2,5% d' O_2 dans le plasma favorise la réaction de l'oxygène avec l'azote. Sur le spectre de la Figure 4-15-b, les ions NO^+ et NO_2^+ apparaissent en quantité non négligeable. Enfin, les espèces ioniques à base de tungstène sont, dans ce cas, inexistantes.

☞ Interprétation des résultats

Nous avons mesurée par XPS la présence importante d'oxygène dans la couche de WN. Cette quantité d'oxygène en excès dans la couche métallique peut expliquer une partie des observations faites à partir des spectres précédents.

En effet, la gravure du WN en chlore pur peut libérer de l'oxygène dans la phase gazeuse du plasma. Ce dernier favoriserait l'oxydation des produits de gravure à base de W sur les parois du réacteur. Le recyclage des produits de gravure à base de tungstène dans la phase gazeuse serait donc limité puisque le chlore ne peut casser les liaisons W-O. C'est pourquoi les spectres précédents ne révèlent aucun produit de gravure de type WCl_x . La présence initiale d'oxygène dans la couche métallique explique également la présence en quantité relativement importante des espèces ioniques ClO^+ .

La présence d'azote dans la couche métallique implique de nouvelles réactions avec le chlore et l'oxygène qui favorisent la création des produits de type NCl_x et NO_x . Les produits NO_x étant présents après l'ajout d'oxygène dans le plasma de chlore.

☞ Evolution des ions présents dans un plasma Cl_2/O_2 pendant la gravure du WN

Intéressons nous maintenant à l'évolution de l'ensemble de ces espèces en fonction du pourcentage d'oxygène (Figure 4-16).

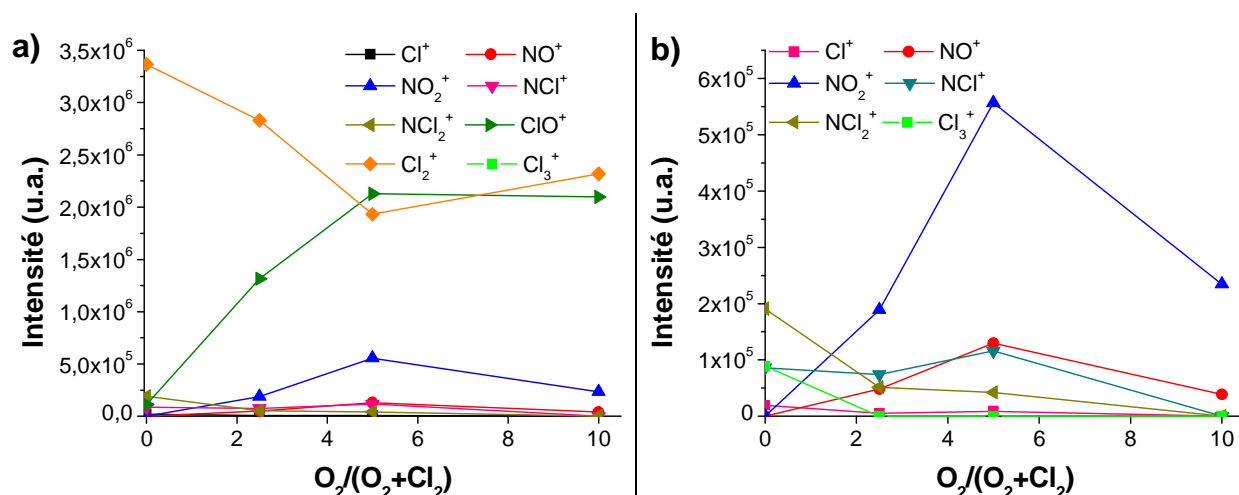


Figure 4-16 : a) Evolution des ions présents dans un plasma Cl_2/O_2 lors de la gravure du WN en fonction du pourcentage d'oxygène ; b) Le même graphique mais présenté sans les espèces majoritaires ClO^+ et Cl_2^+

Quel que soit le pourcentage d'oxygène, les espèces majoritaires sont, comme pour le cas du tungstène, ClO^+ et Cl_2^+ (Figure 4-16-a). Cependant, nous notons une saturation rapide des espèces ioniques ClO^+ dès 5% d' O_2 . Avec l'ajout d'oxygène dans le plasma, la création de produits de gravure de type NO_x est très favorable. Sur le graphique de droite (Figure 4-16-b), nous observons nettement l'augmentation des espèces NO^+ et NO_2^+ au détriment des espèces NCl^+ et NCl_2^+ . Au-delà de 5% d' O_2 , nous remarquons cependant une chute nette des espèces NO_x .

Interprétation des résultats

L'augmentation de la vitesse de gravure du WN est liée, tout comme pour le W, à la création d'espèces très réactives avec le W : les ions ClO^+ . Toutefois, dans le cas du WN, la gravure de la couche métallique est également appuyée par la réaction de l'azote avec l'oxygène et le chlore en formant des produits de gravure très volatils de type NCl_x et NO_x . La température d'évaporation du NO à pression atmosphérique est de -152°C . Par ailleurs, nous avons montré par XPS, que lorsque le WN est exposé à un plasma riche en oxygène, le métal est oxydé. Une couche de type WO_2 se crée alors en surface. La gravure du WN est ainsi stoppée et la réaction de l'azote avec l'oxygène n'est plus possible. C'est ce qui explique la diminution de la concentration des espèces ioniques de type NO_x . Cette chute des intensités des espèces ioniques NO_x à partir de 5% (Figure 4-16-b) est cohérente avec les vitesses de gravure obtenues sur la DPS 300 mm. En effet, à partir de 7% d' O_2 dans un plasma de Cl_2/O_2 , le WN est oxydé (contrairement à la limite de 10% obtenue dans le réacteur LAM Versys).

Conclusion

Cette étude qualitative des espèces ioniques présentes dans le plasma ainsi que des produits de gravure, nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de gravure du W et WN dans les chimies Cl_2/O_2 . Une relation simple entre la vitesse de gravure et la nature des espèces ioniques a pu être établie. Les ions ClO^+ favorisent la gravure des métaux W et WN. Dans le cas du WN, cette augmentation de la vitesse de gravure avec le pourcentage d'oxygène est aussi amplifiée par la réaction de l'oxygène avec l'azote pour former des produits de gravure de type NO_x .

4.2 Caractérisation chimique par XPS des couches de passivation générées pendant la gravure du W et WN

La technique de l'échantillon flottant a initialement été utilisée pour identifier les couches qui se déposent sur les parois du réacteur au cours d'une gravure⁹. Cette technique sera étendue pour caractériser par approximation les couches réactives qui se sont formées sur les flancs de la grille au cours de la gravure du W (WN).

4.2.1 Utilisation de la technique de l'échantillon flottant pour l'analyse des couches de passivation générées sur les flancs de la grille

Dans les deux parties qui suivent (parties 4.2.2 et 4.2.3), nous comparons les profils de grille obtenus après gravure dans le réacteur 300 mm Lam Versys et les analyses XPS obtenues après gravure d'échantillons de plaques 300 mm dans le réacteur DPS 200 mm. Nous estimons que ces résultats sont comparables au premier ordre après avoir vérifié plusieurs points et établi quelques hypothèses :

☞ Pour simuler la gravure d'une plaque 300 mm avec motifs, nous avons préparé les plaques 200 mm pour les analyses XPS de la manière suivante : Sur une pleine plaque de carbone amorphe, nous avons collé des morceaux de plaques 300 mm de W (WN) de manière à avoir un taux de recouvrement quasi identique au taux de recouvrement des plaques 300 mm pour la gravure de grille. Nous pouvons ainsi simuler la zone masque en carbone amorphe et prendre en compte les effets de cette dernière. Nous avons ensuite collé un échantillon flottant d' Al_2O_3 (caractéristique des parois en alumine de la DPS 200) suivant la technique présentée dans le chapitre 2. Ce protocole expérimental est également utilisé pour l'analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur après la gravure du métal.

☞ Pour ces expériences, il serait judicieux d'utiliser un échantillon de tungstène flottant, au lieu de l'alumine, qui serait plus représentatif des flancs de la grille. Seulement pour les analyses XPS, il serait impossible de discriminer les contributions provenant de l'échantillon flottant des contributions provenant du dépôt à base de tungstène. Ceci est d'autant plus vrai pour les composantes oxydées du tungstène. L'utilisation d'un échantillon d'alumine est donc préférable car nous pouvons clairement discriminer les contributions du dépôt et de l'alumine. En revanche, l'utilisation de l'alumine nous amène à supposer que le coefficient de collage sur l'échantillon d'alumine est le même que le coefficient de collage sur les flancs de la grille. Ceci constitue notre première hypothèse.

☞ L'utilisation de la DPS 200 pour l'enchaînement avec les analyses XPS, nous oblige à adapter les conditions de gravure utilisées dans le réacteur 300 mm Lam Versys. Les paramètres pour la DPS 200 mm ont été fixés de la manière suivante : pression : 5 mTorr, débit de gaz total (Cl_2+O_2) : 100 sccm, puissance source : 300 W et puissance d'autopolarisation : 24 W. Concernant l'ajout de fluor, le NF_3 n'est pas disponible sur la DPS 200 mm. Nous avons, à la place du NF_3 , utilisé le gaz fluoré SF_6 pour vérifier l'impact de l'ajout du fluor. Nous rappelons que l'objectif de ces expériences avec l'échantillon flottant n'est pas d'optimiser la gravure des grilles à base de W et WN dans la DPS 200 mais bel et bien de comprendre les mécanismes de gravure des alliages de tungstène en chimie à base de Cl_2/O_2 . Cependant, le SF_6 se dissocie plus que le NF_3 (cf. Figure 3.16 sur l'actinométrie),

nous avons travaillé avec un débit de SF_6 très faible : 5 sccm afin de se rapprocher des conditions de gravure utilisées dans la LAM Versys.

Enfin, pour éliminer l'oxyde natif sur les plaques W et WN, nous avons appliqué un breakthrough en CF_4 . L'utilisation du CF_4 permet de contrôler très précisément la fin de la gravure de l'oxyde natif (comparé à l'utilisation du SF_6 qui mène à des vitesses de gravure trop élevées). Il permet aussi d'éviter tout dépôt sur les parois et l'échantillon flottant (vérifié par XPS) avant la gravure du métal dans les chimies à base de Cl_2/O_2 .

4.2.2 Analyse des couches de passivation dans le cas du W

Nous commençons cette étude par l'analyse de l'échantillon flottant après la gravure de 10 nm de W. Sur la Figure 4-17, sont représentés les profils de grille poly-Si/TiN/W après gravure dans le réacteur 300 mm, associés aux résultats XPS obtenus sur l'échantillon flottant dans le réacteur DPS 200 mm.

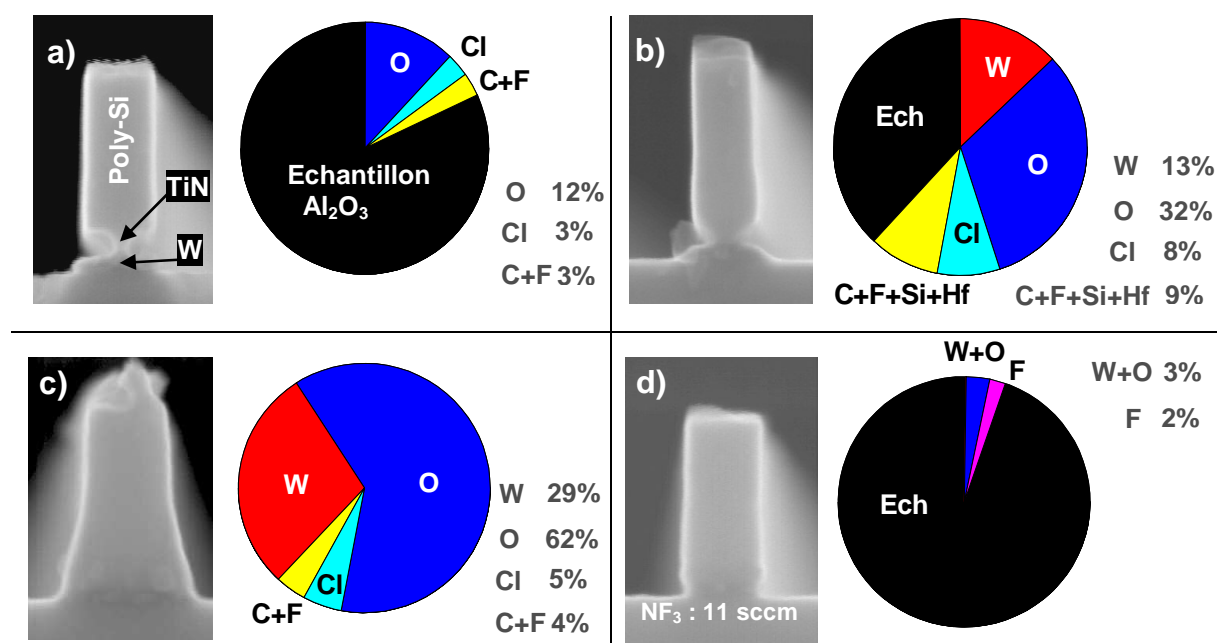


Figure 4-17 : Profil des grilles poly-Si/TiN/W avec représentation de la composition des flancs déterminée par la technique de l'échantillon flottant après gravure du W en : a) Cl_2 , b) Cl_2/O_2 5%, c) Cl_2/O_2 30% et d) Cl_2/O_2 30% + 5 sccm de SF_6

4.2.2.1 Etude en Cl_2

La gravure en chlore pur mène à un profil vertical dans le W, sans dépôt sur les flancs, comme le suggère l'observation SEM et les résultats XPS de la Figure 4-17-a. Le chlore du plasma permet de recycler les éventuels produits de gravure de type WCl_x qui se redéposent sur les flancs de la grille. Ce mécanisme proposé est conforme aux remarques que l'on a pu énoncer suite aux analyses par spectrométrie de masse sur la gravure du W en Cl_2 (cf. partie 4.1.2.2).

Enfin, l'absence de couche de passivation sur les flancs de la grille mène à la gravure latérale du TiN par le chlore. Le profil de TiN obtenu après gravure en Cl_2 est caractéristique d'une gravure chimique par les neutres Cl du plasma¹².

4.2.2.2 Etude en Cl_2/O_2

Avec l'ajout d'oxygène dans le plasma de chlore (Figure 4-17-b et Figure 4-17-c), une couche de passivation de type WO_xCl_y ($x \sim 2$ et y variant entre 0,2 et 0,5) est générée sur l'échantillon flottant. De part sa composition, cette couche est très proche d'une couche de tungstène oxydé WO_2 . Avec la présence d'oxygène dans la phase gazeuse, les produits de gravure du tungstène adsorbés sur les flancs de la grille sont oxydés. Ce dépôt est d'ailleurs plus épais quand le plasma est plus riche en oxygène. Après la gravure d'une couche de W de 10 nm en chimie Cl_2/O_2 30%, l'échantillon flottant n'est plus détecté par XPS. Cette information montre que le dépôt mesure au moins 10 nm d'épaisseur puisque la profondeur sondée par XPS est de l'ordre de 10 nm. L'augmentation de la vitesse de croissance du dépôt avec la quantité d'oxygène est un phénomène connu puisqu'il a été également observé pour la gravure du silicium, du tantale et du titane (Thèse de Raphaël Ramos¹⁰).

Concernant le profil de gravure de TiN, la gravure latérale du métal diminue pour trois raisons :

- Les plasmas Cl_2/O_2 ont tendance à oxyder le métal pour former du TiO_2 comme l'a montré A. Le Gouil¹² dans sa thèse. La gravure est donc ralentie voire stoppée.
- L'insertion d'oxygène induit une diminution des espèces Cl, dans la phase gazeuse du plasma, responsables de la gravure du Ti.
- Le dépôt de WO_2 sur les flancs du TiN freine la gravure latérale du TiN.

Avec 30% d'oxygène (Figure 4-17-c), le plasma est suffisamment riche en oxygène pour stopper la gravure latérale du TiN sur lequel se dépose une épaisse couche de WO_x .

4.2.2.3 Etude en Cl_2/O_2 + fluor

L'ajout de fluor dans le plasma permet de supprimer le dépôt WO_2 sur les flancs de la grille. Les analyses XPS de la Figure 4-17-d confirme bien l'absence de dépôt sur l'échantillon flottant. Le fluor présent dans la phase gazeuse permet de former des produits de gravure volatils de type WF_6 et WOF_4 ou éventuellement de recycler les espèces WO_x qui se déposent sur les flancs de la structure en formant des espèces volatiles WF_6 et WOF_4 . Le profil de W (photo MEB de la Figure 4-17-d) est donc vertical grâce à la présence de fluor dans la phase gazeuse qui permet de limiter la formation de produits de gravure peu volatils. Si la concentration de fluor n'est pas assez importante, la passivation des flancs de la grille devient prépondérante et empêche une gravure anisotrope du métal. Si en revanche, la concentration de fluor est très importante dans la phase gazeuse, la couche de passivation est supprimée et le fluor en excès grave de manière chimique et spontanée le tungstène. La gravure du W est alors isotrope et le profil du métal est rentrant.

4.2.2.4 Bilan de l'étude sur W

Le schéma de la Figure 4-18 synthétise l'ensemble de l'étude sur échantillon flottant concernant le W. Il n'illustre que les informations majeures de cette partie et ne constitue qu'une proposition de scénario. Un schéma plus détaillé des mécanismes de gravure du W sera présenté à la fin de ce chapitre.

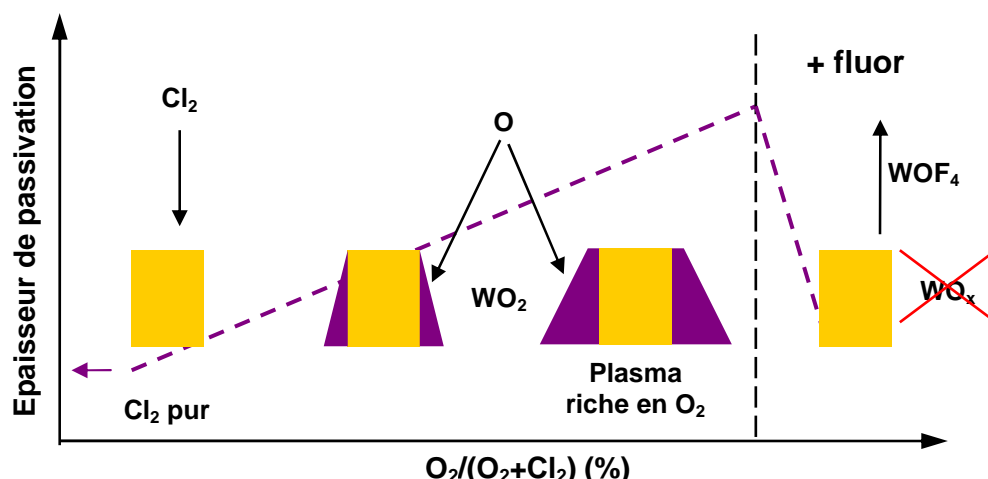
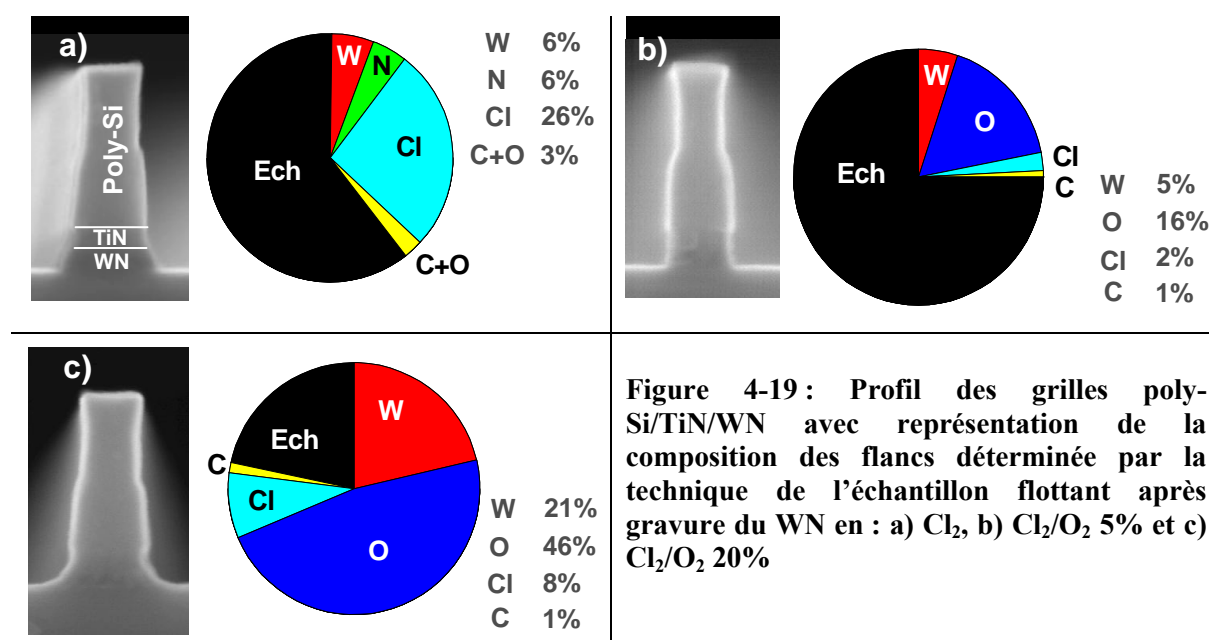


Figure 4-18 : Schéma proposé pour la gravure du W en chimie Cl_2/O_2 et $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{NF}_3$

En conclusion, la présence d'oxygène dans le plasma de chlore pendant la gravure du W, conduit à la création d'un dépôt de type WO_x . Par ailleurs, l'épaisseur de ce dépôt augmente avec le pourcentage d'oxygène. L'ajout de fluor dans le plasma permet de contrôler ce dépôt en gravant les espèces WO_x déposés sur les flancs des motifs.

4.2.3 Analyse des couches de passivation dans le cas du WN

Nous avons vu comment évoluait le profil de grille avec la chimie Cl_2/O_2 dans le cas du W. Nous allons à présent nous focaliser sur le WN et essayer de comprendre le rôle de l'azote sur le profil de grille. Sur la Figure 4-19 sont représentés les profils de grille poly-Si/TiN/WN après gravure dans le réacteur 300 mm, associés aux résultats XPS obtenus sur l'échantillon flottant dans le réacteur DPS 200 mm.



4.2.3.1 Etude en Cl_2

Après la gravure du WN (Figure 4-19-a), une fine couche de WN_xCl_y s'est déposée sur l'échantillon flottant d'alumine. Après déconvolution des spectres XPS $\text{N}1s$, $\text{W}4f$ et $\text{Cl}2p$, nous avons identifié ce dépôt comme étant une couche de stœchiométrie WNCl_4 . Ce dépôt WNCl_4 pourrait expliquer la pente obtenue dans le profil du WN après la gravure du métal. La littérature ne propose aucune information à propos des environnements de liaison de type WNCl_x mais nous avons quelques arguments pour conforter notre hypothèse :

Sur le spectre $\text{N}1s$, un seul pic apparaît à 398,2 eV. Nous rappelons que l'énergie de liaison W-N, dans un environnement WN_2 , se situe à 397,1 eV sur le spectre de l'azote. Ce décalage vers les énergies plus élevées est alors dû à l'environnement chlore qui est plus électronégatif que le tungstène et l'azote. Sur le spectre $\text{W}4f$ du tungstène, nous relevons un pic à 35,1 eV proche de l'environnement WCl_4 situé à 34,9 eV présenté par Gassman *et al.*¹¹. Enfin, sur le spectre $\text{Cl}2p$ du chlore, nous observons deux pics situés aux énergies 198,8 eV et 199,3 eV. Le premier pic correspond à un environnement Cl-Cl comme nous l'avons décrit dans la partie 4.1.1.1 sur l'analyse de surface du W après une gravure en chlore. La composante à 199,3 eV est plus difficile à définir. Nous supposons que ce pic est attribué à un environnement WNCl_4 .

4.2.3.2 Etude en Cl_2/O_2

Avec l'ajout de 5% d' O_2 (Figure 4-19-b), les analyses XPS montrent l'apparition d'une très fine couche de WO_x sur l'échantillon flottant. Ce dépôt est de même nature que dans le cas de la gravure du W dans une chimie Cl_2/O_2 5% et 30%. Or, sur la photo MEB de la Figure 4-19-b, le profil de la grille est vertical. Ce résultat montre une des limites de la technique de l'échantillon flottant. En effet, les résultats XPS et MEB mis en parallèle ne proviennent pas du même échantillon et les conditions de gravure ne sont pas parfaitement identiques. D'un côté nous gravons une plaque entière 300 mm avec l'empilement de grille complet. De l'autre côté, nous travaillons avec un morceau de plaque 300 mm de WN collé sur une plaque 200 mm de carbone amorphe.

Toutefois, en comparant les analyses XPS (Figure 4-19-a et Figure 4-19-b), nous constatons que l'ajout d'oxygène permet de supprimer la couche WNCl_4 qui est remplacée par une couche plus fine de type WO_x . Le redressement du profil du WN entre les essais Cl_2 et Cl_2/O_2 5% est bien illustré par les résultats XPS. Nous supposons que l'oxygène présent dans la phase gazeuse du plasma réagit avec l'azote pour former des espèces NO_x très volatiles. Ce résultat a également été mis en avant dans les études de spectrométrie de masse pour la gravure du WN en Cl_2/O_2 . Une fois libéré de l'azote, l'environnement W-Cl peut interagir avec le chlore et l'oxygène du plasma pour former des espèces volatiles de type WCl_6 et WOCl_4 . Si l'oxygène est en concentration importante dans la phase gazeuse du plasma, l'oxydation des espèces à base de W devient favorable et une couche de type WO_2 se crée.

C'est d'ailleurs ce qu'illustre le dernier essai (Figure 4-19-c). Avec 20% d' O_2 dans le plasma, l'oxydation du tungstène adsorbé sur les parois du réacteur et sur les flancs des motifs est prédominante. Si nous comparons les analyses XPS à 5% et à 20%, nous pouvons conclure que l'épaisseur d'oxyde de tungstène sur l'échantillon flottant (i.e. sur les flancs des motifs) augmente avec la quantité d'oxygène.

4.2.3.3 Bilan de l'étude sur WN

Le schéma de la Figure 4-20 résume l'ensemble de l'étude sur échantillon flottant concernant le WN. Compte tenu des estimations faites sur la technique de l'échantillon flottant (partie 4.2.1), le scénario proposé ci-dessous ne représente qu'une explication simplifiée des mécanismes de gravure mis en jeu. Un schéma plus détaillé des mécanismes de gravure du WN sera présenté à la fin de ce chapitre.

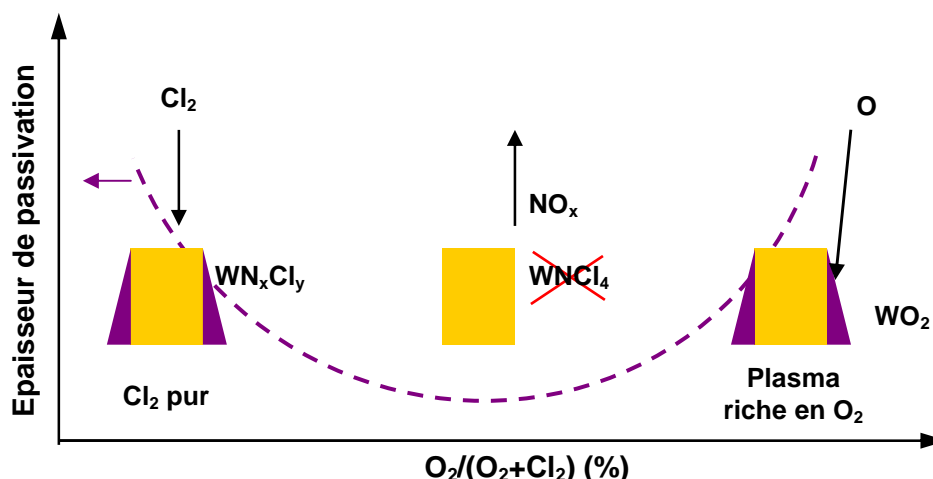


Figure 4-20 : Schéma proposé pour la gravure du WN en chimie Cl_2/O_2

La gravure du WN en chlore pur mène à un dépôt de type WNCI_4 sur les flancs des motifs. L'ajout d'oxygène permet de supprimer ce dépôt en créant des produits volatils de type NO_x ($x=1$ et 2). Mais il est indispensable de bien doser la quantité d'oxygène pour obtenir un profil vertical dans la grille. Car l'ajout d'une quantité trop élevée d'oxygène favorise l'oxydation du tungstène adsorbé sur les flancs de la grille et une épaisse couche de type WO_2 se forme sur les flancs des motifs.

4.2.3.4 Conclusion

La méthode de l'échantillon flottant, utilisée pour décrire les dépôts formés sur les flancs, est très intéressante. Elle a permis de donner, de manière simple, des informations sur la nature des dépôts et de proposer **des tendances** en termes d'épaisseur de dépôt. Nous avons pu confronter les analyses XPS (réacteur 200 mm) et les profils de grille (réacteur 300 mm) et ainsi établir le scénario le plus probable (Figure 4-18 et Figure 4-20). Cependant, nous avons mis en évidence une première limitation de cette méthode à travers l'exemple de la Figure 4-19-b (gravure WN en Cl_2/O_2 5%). La couche déposée sur l'échantillon flottant après gravure et analysée par XPS n'est qu'une représentation du dépôt obtenu sur les flancs des motifs. Par conséquent, nous ne pouvons mesurer de manière précise l'épaisseur réelle du dépôt, et la nature du dépôt pourrait être par ailleurs légèrement différente. Une deuxième limitation de cette technique est également à prendre en considération. La technique de l'échantillon flottant ne permet pas de différencier la partie haute du motif de la partie basse du motif. Il aurait été intéressant de suivre directement l'évolution des couches de passivation sur les flancs des motifs après chaque étape de la gravure de grille en distinguant le haut du bas des motifs. Pour pallier ce manque d'information, l'analyse topographique chimique par XPS^{12,13} aurait été un très bon complément à la méthode de l'échantillon flottant.

4.2.4 Analyse des dépôts formés sur les parois du réacteur et stratégie de nettoyage associée

L'objectif final de cette étude est de valider le procédé de nettoyage des parois du réacteur. Cette validation passe d'une part par la détermination précise des dépôts formés sur les parois du réacteur après gravure. Puis, d'autre part, par la vérification de l'efficacité du procédé de nettoyage.

4.2.4.1 Caractérisation du dépôt sur les parois du réacteur par XPS

Les résultats présentés ci-dessous sont liés à un réacteur dont les parois sont en alumine (contrairement aux parois du réacteur Kiyo 300 mm qui sont en oxyde d'yttrium). L'utilisation d'un échantillon flottant d' Al_2O_3 est cette fois-ci très bien appropriée pour le réacteur DPS 200. Nous rappelons les conditions de gravure utilisées : pression : 5 mTorr, puissance source : 300 W, débit de gaz total : 80 sccm et puissance de polarisation : 24 W.

La Figure 4-21 compare la composition chimique de l'échantillon flottant d'alumine avant gravure (Réf Al_2O_3) et après gravure du W (ou WN) en chimie Cl_2/O_2 :

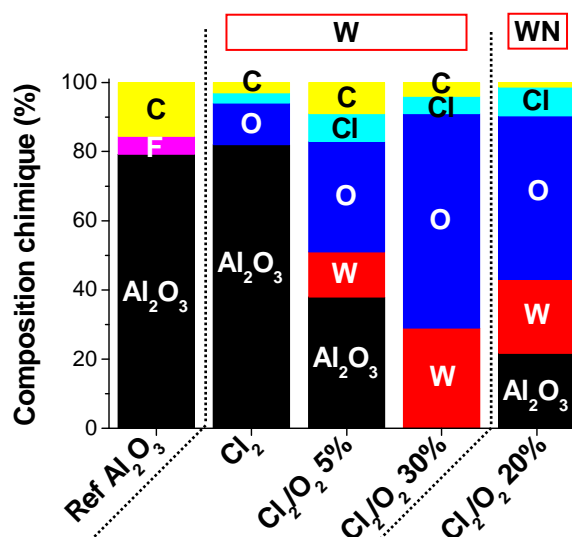


Figure 4-21 : Composition chimique de la surface de l'échantillon d'alumine avant gravure et après un procédé de gravure du W et du WN en Cl_2/O_2

La composition chimique de l'échantillon flottant d' Al_2O_3 avant gravure est : 39% d'aluminium et 40% d'oxygène dont la somme est représenté par Al_2O_3 sur le graphique. Le carbone et le fluor détectés sont des espèces de contamination de surface.

L'analyse de l'échantillon flottant après la gravure du W pour trois chimies différentes nous permet de suivre l'évolution du dépôt en fonction du pourcentage d' O_2 dans un plasma Cl_2/O_2 . Avec l'ajout d'oxygène dans le plasma de chlore, un dépôt de type WO_2 croît sur l'échantillon flottant. Avec 5 % d'oxygène dans le plasma, nous relevons, après gravure, les pourcentages suivants dans le volume sondé par XPS : tungstène (13%), oxygène (32%) et chlore (8%). Avec un plasma plus riche en oxygène (30%), le dépôt après gravure est bien plus épais. Ce dépôt est composé de 29% de tungstène, 62% d'oxygène et 5% de chlore. Finalement, ce mécanisme de dépôt est similaire au mécanisme de dépôt des couches SiOCl

lors des procédés de gravure du silicium en chimie $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ ⁴. En revanche, le degré d'oxydation du film déposé WO_x est bien plus élevé que celui de la couche SiOCl . Ce constat a également été mis en évidence dans l'étude de la gravure du TiN en chimie Cl_2/O_2 ¹².

La gravure du WN en chimie Cl_2/O_2 mène à un dépôt épais de WO_2 sur l'échantillon flottant. Il est de même nature que dans le cas du W. Avec 20% d' O_2 , nous avons présenté ici le cas le plus critique, c'est-à-dire celui où le dépôt est le plus épais.

En définitive, l'analyse chimique des échantillons flottants, lors de la gravure du métal (W et WN), nous a montré que la gravure en Cl_2/O_2 induit un dépôt WO_2 sur les parois du réacteur important. Il est donc indispensable de vérifier et d'adapter le nettoyage du réacteur afin de ne pas contaminer la chambre et de rendre les procédés de gravure répétables.

4.2.4.2 Validation de la chimie de nettoyage

Après l'étude par XPS des dépôts formés sur l'échantillon flottant, nous avons transféré à nouveau chaque plaque dans le réacteur de gravure pour valider le procédé de nettoyage. Après un plasma de nettoyage, la plaque 200 mm est transférée une nouvelle fois dans la chambre XPS pour analyser l'échantillon flottant. Nous pouvons ainsi comparer cette nouvelle analyse à la référence de l'alumine pour valider le nettoyage.

Nous présentons sur la Figure 4-22 les résultats concernant le cas le plus critique, c'est-à-dire après la gravure du W en Cl_2/O_2 30%. Ce sont dans ces conditions de gravure que le dépôt est le plus épais. La chimie de nettoyage utilisée est à base de SF_6/O_2 , elle est couramment employée pour nettoyer les dépôts de type SiOCl ¹⁴. Les conditions de gravure sont les suivantes :

- ∞ SF_6/O_2 (15% d' O_2), pression : 30 mTorr, puissance source : 800 W, puissance de polarisation 0 W et temps du nettoyage : 15 sec.

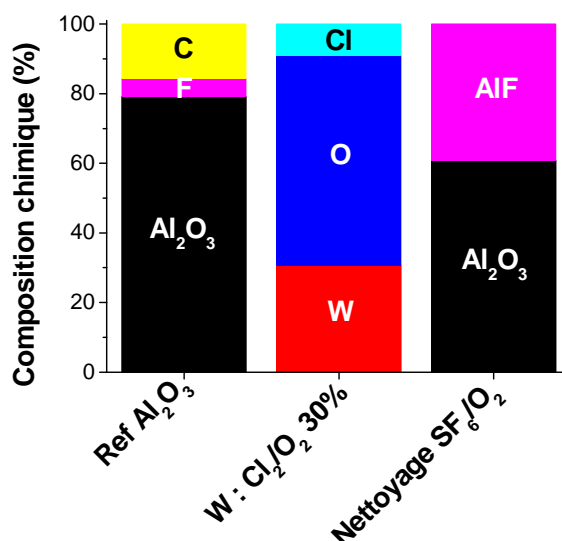


Figure 4-22 : Composition chimique de la surface de l'échantillon d'alumine avant gravure, après un procédé de gravure du W en Cl_2/O_2 et après un procédé de nettoyage à base de fluor

Le plasma SF_6/O_2 retire efficacement l'oxyde de tungstène. Le fluor présent dans la phase gazeuse permet un nettoyage rapide des parois du réacteur par la création de produits de

gravure très volatils de type WF_6 . En revanche, ce procédé conduit à la formation d'une couche d'Al-F importante (environ 40% de la couche sondée par XPS). Cette formation d'Al-F sur les parois du réacteur, mise en évidence par R. Ramos *et al.*^{14,15}, est à l'origine d'une dérive des procédés de gravure. Cependant, un second nettoyage à base de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ permet de retirer cet Al-F¹⁵ et de retrouver un réacteur propre.

Le procédé SF_6/O_2 est le procédé de nettoyage retenu. Il est capable de retirer les différents dépôts formés pendant la gravure de grille à savoir : les dépôts de type SiOCl ¹⁴, les dépôts après gravure de TiN ¹² et les dépôts après gravure W (WN). Un second nettoyage à base de $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ ¹⁵ est alors nécessaire pour retirer l'Al-F formé mais il permet de garantir une bonne reproductibilité de la gravure de grille. Ce dernier point est capital en vue d'un transfert en milieu industriel.

Enfin il serait intéressant de valider ce procédé de nettoyage dans le réacteur LAM Versys Kiyo. Cependant, il nous est impossible de valider de manière rigoureuse le procédé de nettoyage grâce à la technique de l'échantillon flottant. Le réacteur Kiyo n'étant pas connecté à une chambre XPS, on ne peut vérifier l'état des parois du réacteur après gravure et après nettoyage.

R. Ramos *et al.* ont toutefois montré, dans le réacteur DPS 200, des résultats intéressants sur un échantillon flottant d'oxyde d'yttrium¹⁴. Premièrement, les dépôts sur Y_2O_3 et Al_2O_3 après gravure du silicium sont les mêmes. Deuxièmement, le nettoyage en SF_6/O_2 induit aussi un dépôt fluoré de type YF sur l'échantillon flottant d'oxyde d'yttrium mais de plus faible épaisseur. A partir de ces deux informations, nous supposons que pour le réacteur LAM Versys Kiyo :

- ✎ La gravure du W (WN) en Cl_2/O_2 mène également à un dépôt épais de WO_2 riche en oxygène.
- ✎ Le nettoyage en plasma fluoré est donc aussi efficace pour retirer cette contamination métallique.

4.3 Etude de l'impact du procédé de gravure en Cl_2/O_2 sur le diélectrique de grille

Nous avons vu, dans le chapitre précédant, qu'en développant des chimies à base de Cl_2/O_2 , nous obtenions des cinétiques de gravure du HfO_2 négligeables ($\sim 10 \text{ \AA}/\text{min}$) voire nulles. Seulement, la présence d'oxygène dans le plasma peut induire une oxydation du silicium sous-jacent. L'oxyde de silicium est alors consommé par l'étape de nettoyage par bain HF nécessaire pour la suite du procédé de fabrication des plaques. Le silicium dans les zones actives est alors consommé, on parle de *silicon recess*^{16,17}. La consommation du silicium dans les régions actives génère une dégradation des performances du transistor¹⁶ et devient critique dans l'utilisation de substrat FDSOI où l'épaisseur du canal de silicium n'est que d'environ 10 nm ¹⁸. Il est donc indispensable de contrôler la croissance éventuelle de l'oxyde interfacial et la dégradation possible du silicium sous-jacent lors de la surgravure du W (ou WN) dans les chimies à base de Cl_2/O_2 . L'XPS est un moyen précis de contrôler l'accroissement de la couche d'oxyde en analysant à la fois la couche HfO_2 , l'oxyde interfacial et quelques nanomètres du substrat de silicium. Cette partie est consacrée à l'impact des chimies à base de Cl_2/O_2 sur le diélectrique de grille.

4.3.1 Analyse du diélectrique de grille par XPS après exposition à des plasmas à base de Cl_2/O_2

Pour étudier l'impact des plasmas de gravure sur le diélectrique de grille, nous avons analysé par XPS des pleines plaques de 200 mm de HfO_2 (2,5 nm) déposé sur substrat silicium. La préparation des plaques avant le dépôt du matériau high-k nous permet d'obtenir un oxyde interfacial d'environ 8 Å. Une première analyse XPS est effectuée pour acquérir la référence d'une plaque. La plaque est ensuite transférée dans la chambre de gravure DPS 200 pour subir un premier plasma de 5 secondes. Ce plasma représente idéalement une étape de surgravure du W (WN) lors de la gravure complète de l'empilement de grille métallique. Après une seconde analyse XPS, la plaque retourne sous vide dans le réacteur de gravure pour être exposé à nouveau au même plasma de 5 secondes. Ainsi, nous avons pour la troisième analyse XPS une plaque ayant subi une surgravure totale de 10 secondes. Nous pouvons, par conséquent, enchaîner les étapes de gravure et d'analyse XPS pour différents temps de surgravure.

Pour chaque plaque, les temps de surgravure cumulés sont de 5, 10, 20 et 50 secondes. Les plasmas étudiés sont les suivants :

- ☞ Cl_2/O_2 : 95/5 sccm, puissance de polarisation : 24 W
- ☞ Cl_2/O_2 : 95/5 sccm, puissance de polarisation : **96 W**
- ☞ Cl_2/O_2 : **70/30** sccm, puissance de polarisation : 24 W
- ☞ Cl_2/O_2 : 70/30 sccm + **5 sccm de SF_6** , puissance de polarisation : 24 W

Nous pouvons ainsi, parmi ces essais, étudier l'impact des procédés optimisés pour la gravure des grilles métalliques à base d'alliage de tungstène sur le diélectrique de grille. Les conditions plasma que nous avons utilisées pour ces essais sont les suivantes :

Puissance source : 300 W, puissance de polarisation : 24 W ou 96 W et pression : 5 mTorr.

Deux informations essentielles peuvent être extraites de ces expériences :

- ☞ Nous pouvons contrôler de manière précise la consommation du HfO_2 et analyser les interactions plasma-surface du HfO_2 avec les chimies à base de Cl_2/O_2 .
- ☞ Nous pouvons vérifier la croissance éventuelle de l'oxyde interfacial.

4.3.1.1 Impact des plasmas Cl_2/O_2 sur la consommation de HfO_2

Après avoir quantifié les espèces présentes dans le volume sondé par XPS, nous avons extrait les espèces Hf et Si. Le rapport de ces deux espèces permet de suivre la consommation possible du HfO_2 pendant la gravure en Cl_2/O_2 . La quantification du silicium comprend une partie du silicium du substrat et l'oxyde interfacial. En proposant le rapport Hf/Si, on suit la consommation relative de Hf sur la plaque, qui représente, au premier ordre, la consommation du HfO_2 . La Figure 4-23 présente ce rapport Hf/Si pour les quatre chimies données précédemment. Pour une meilleure visualisation, les valeurs ont été normalisées par rapport à la référence HfO_2 de chaque plaque.

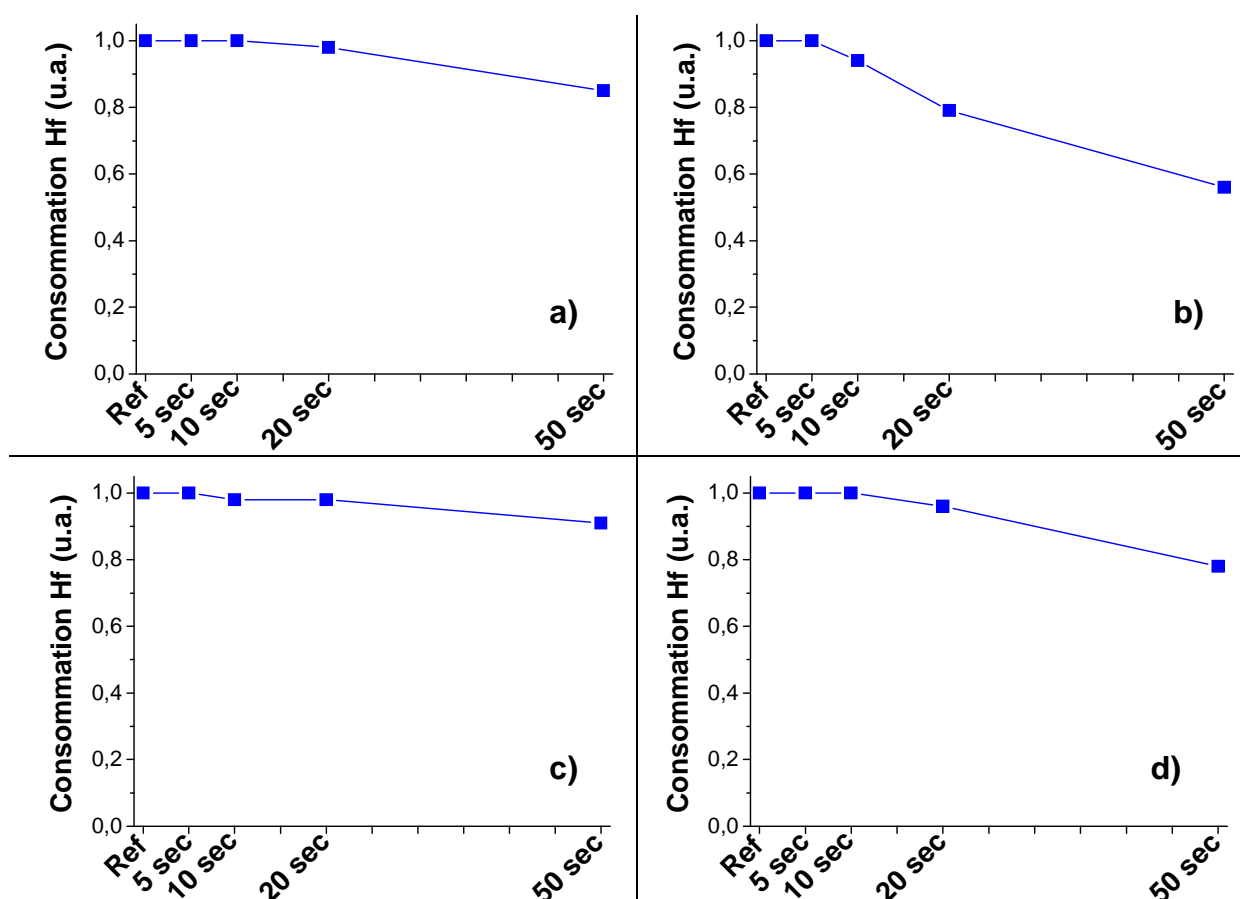


Figure 4-23 : Consommation de l'hafnium après gravure en : a) Cl_2/O_2 5%, 24 W, b) Cl_2/O_2 5%, 96 W, c) Cl_2/O_2 30%, 24 W et d) Cl_2/O_2 30% + 5 sccm de SF_6 , 24 W

✧ Impact du temps de surgravure

Pour les trois plasmas à faible puissance de polarisation, la consommation du HfO_2 est nulle jusqu'à 20 secondes de temps d'exposition au plasma. Au-delà des 20 secondes, cette consommation reste négligeable sauf pour le cas où le fluor est ajouté dans le plasma Cl_2/O_2 (Figure 4-23-d). Ce résultat traduit bien la légère augmentation de la vitesse de gravure de HfO_2 obtenue avec l'ajout de fluor (résultats de la partie 3.5.2.1). La vitesse de gravure de HfO_2 reste cependant faible.

✧ Impact du bombardement ionique

Une seconde série de tests a été réalisée pour contrôler l'impact du bombardement ionique en faisant varier la puissance de polarisation (24 W, 48 W et 96 W) pour la chimie Cl_2/O_2 5%. Nous montrons ici le résultat pour une puissance de polarisation de 96 W (Figure 4-23-b). Après 20 secondes de gravure en Cl_2/O_2 , le matériau high-k est légèrement consommé. La nature physique de ce plasma, à puissance de polarisation élevée, a tendance à graver le matériau high-k. Toutefois, le HfO_2 est encore présent sur la plaque au-delà de 50 secondes de gravure. La vitesse de gravure du HfO_2 atteinte dans ces conditions, n'excède alors pas 25 Å/min.

✧ Conclusion

Finalement, les plasmas utilisés dans cette étude ne gravent que très faiblement le HfO_2 . A première vue, il est alors possible d'optimiser les procédés de gravure développés pour le W et le WN en jouant à la fois sur le bombardement ionique et le temps de surgravure.

Nous allons à présent nous concentrer sur l'accroissement éventuel de l'oxyde interfacial pour vérifier si les procédés de gravure du W et WN sont si flexibles.

4.3.1.2 Impact des plasmas Cl_2/O_2 sur la croissance de l'oxyde interfacial

L'objectif de ces expériences étant d'évaluer la croissance de l'oxyde interfacial, nous avons quantifié les espèces présentes dans le volume sondé par XPS pour en extraire les espèces provenant de cet oxyde. Nous pouvons notamment comparer, sur le spectre du silicium $\text{Si}2p$, la contribution Si-O de l'oxyde interfacial et la contribution Si-Si du substrat. Une augmentation de la contribution Si-O vis-à-vis de la contribution Si-Si indiquerait une croissance de l'oxyde interfacial. La Figure 4-24 présente ce ratio (Si-O)/(Si-Si) en fonction du temps d'exposition au plasma (i.e. de surgravure) pour les quatre chimies données précédemment.

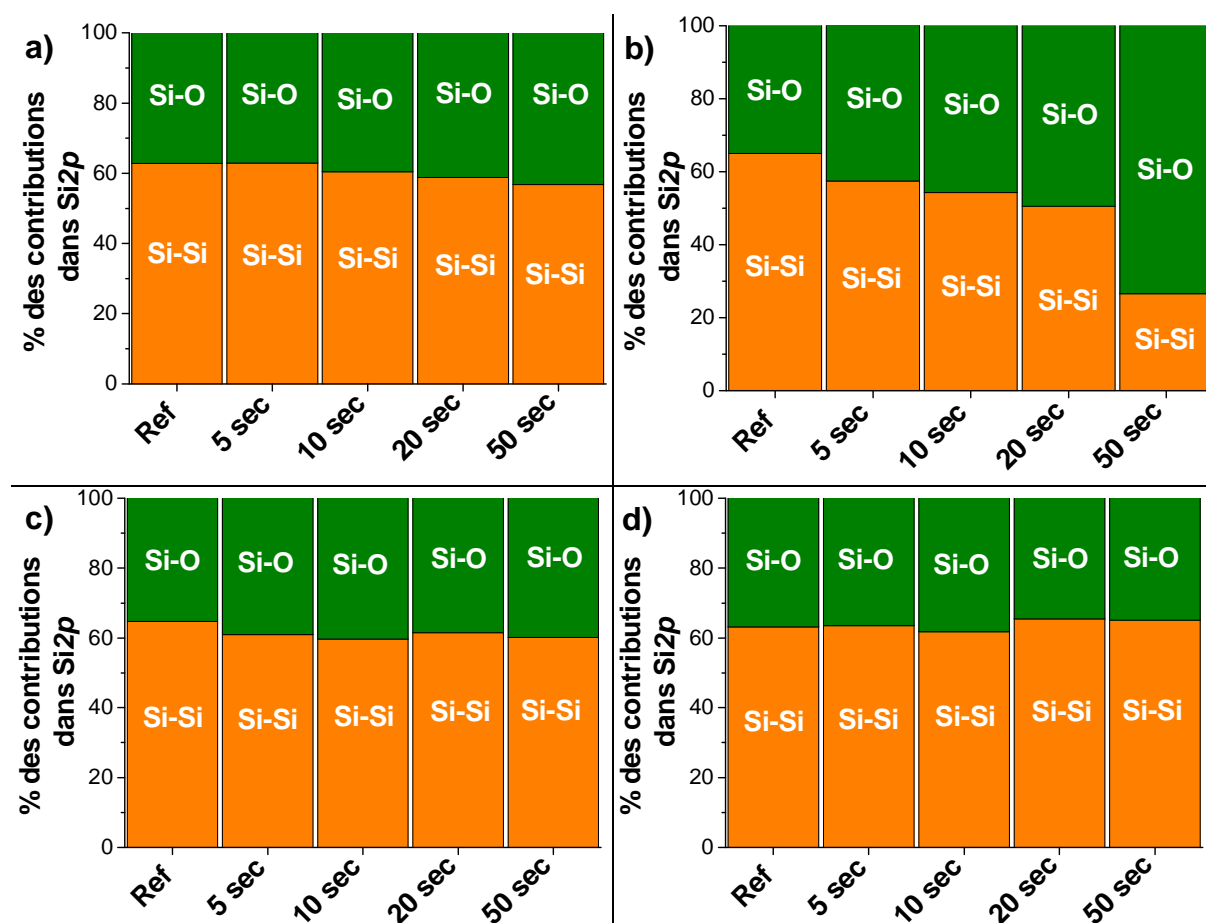


Figure 4-24 : Rapport des contributions Si-O et Si-Si provenant du spectre XPS du silicium $\text{Si}2p$ lors de l'analyse par XPS du diélectrique après gravure en : a) Cl_2/O_2 5%, 24 W, b) Cl_2/O_2 5%, 96 W, c) Cl_2/O_2 30%, 24 W et d) Cl_2/O_2 30% + 5 sccm de SF_6 , 24 W

∞ Impact du temps de surgravure

Pour les trois plasmas effectués à faible puissance de polarisation (Figure 4-24-a, c et d), l'accroissement de l'oxyde interfacial est inexistant. Pour la chimie optimisée pour la gravure du WN (Cl_2/O_2 5%, Figure 4-24-a), la faible augmentation de la quantité d'oxyde par rapport à la référence, pour un temps de surgravure de 50 secondes, n'est pas significative. De plus, nous avons vu que pour le procédé optimisé, le temps de gravure du WN est d'environ 15 secondes. Par conséquent, le temps de surgravure associé ne dépassera pas les 15 secondes

et est très loin des 50 secondes utilisées dans cette expérience. Il en est de même pour la chimie représentative de la gravure du W dans un procédé optimisé (Figure 4-24-d). L'oxyde interfacial ne croît pas même après 50 secondes de surgravure. Finalement, l'étude à des temps de surgravure bien plus élevés nous prouve la flexibilité que l'on peut avoir sur la durée du procédé de gravure du W et du WN.

☞ Impact du bombardement ionique

Les résultats à 24 W et 48 W (non montré ici) étant identiques, nous ne présentons ici que le résultat pour une puissance de polarisation de 96 W (Figure 4-24-b). Nous constatons que la marge de manœuvre concernant le bombardement ionique est beaucoup plus faible avant l'accroissement de l'oxyde de grille. La nature physique de ce plasma, à puissance de polarisation élevée, a tendance à graver le matériau high-k. Pour un faible temps d'exposition au plasma, l'épaisseur de HfO_2 est suffisamment importante pour stopper la pénétration de l'oxygène dans l'oxyde de grille. Au-delà des 10 secondes de plasma, le HfO_2 est trop fin et l'oxyde interfacial croît au détriment du substrat de silicium, vraisemblablement via un mécanisme d'implantation des ions O_2^+ et O^+ à travers HfO_2 . Les mêmes résultats avaient été obtenus sur SiO_2 : la croissance de l'oxyde était directement liée à la puissance de polarisation appliquée au substrat¹⁷.

☞ Conclusion

Nous détectons une recroissance de l'oxyde uniquement quand le bombardement ionique est élevé. Quand le HfO_2 devient trop fin, les ions oxygène sont implantés à travers la couche résiduelle de HfO_2 jusqu'au silicium du substrat pour ainsi faire croître l'oxyde.

Finalement, ces expériences, menées sur des plaques HfO_2 2,5 nm, nous apportent plusieurs informations. D'abord, nous avons pu vérifier que les procédés plasma utilisés pour la gravure des grilles métalliques ne gravent pas (ou très peu) le matériau high-k et n'engendrent aucune oxydation du silicium sous-jacent. Ensuite, nous avons montré, à travers des essais complémentaires, qu'il était possible de prolonger les temps de surgravure, sans dégrader le diélectrique, dans l'optique de perfectionner nos procédés de gravure de grille métallique. Enfin, il est également envisageable d'augmenter le bombardement ionique mais ce paramètre montre des limites puisque l'oxyde interfacial peut très vite accroître.

4.3.2 Analyse détaillée des spectres XPS

Une analyse plus détaillée des spectres XPS nous permet de mieux comprendre les interactions plasma-surface qui interviennent lors de l'exposition des couches HfO_2 aux plasmas de type Cl_2/O_2 . Dans cette partie, nous présentons les spectres XPS des fenêtres $\text{Hf}4f$ et $\text{Si}2p$ obtenus après exposition du HfO_2 aux chimies Cl_2/O_2 5% et Cl_2/O_2 30% + 5 sccm de SF_6 pour une puissance de polarisation de 24 W. Ces conditions de gravure correspondent aux procédés de gravure optimisés pour les alliages de tungstène. Dans chaque fenêtre spectrale, les analyses XPS de la référence HfO_2 et de chaque surgravure sont représentées. Ces spectres ont été normalisés et recalés par rapport au silicium du substrat $\text{Si}2p_{3/2}$ positionné à 99,3 eV¹. Pour ne pas surcharger les graphiques, les différentes contributions mises en jeu ne sont pas représentées.

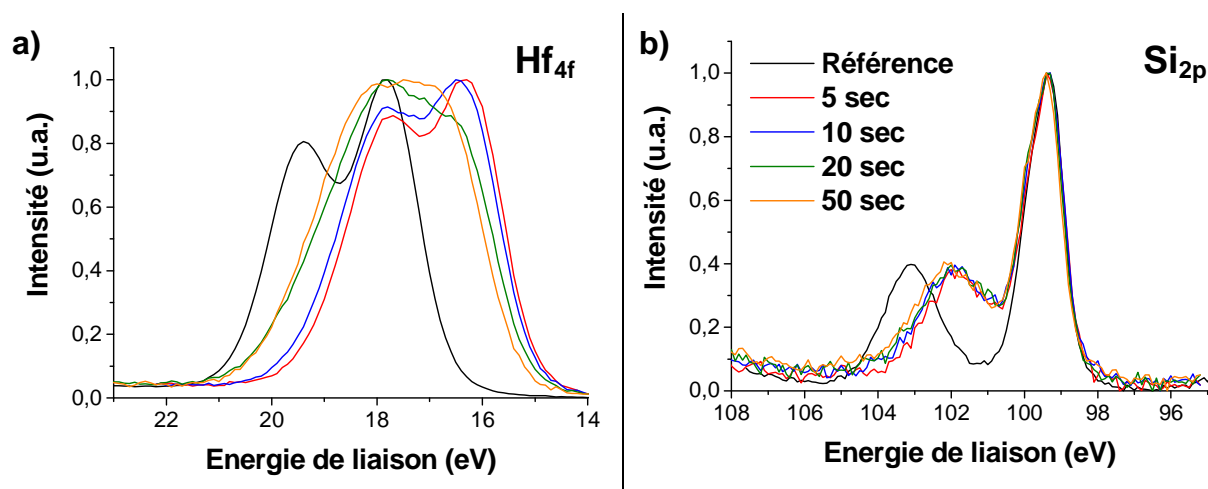


Figure 4-25 : Spectres XPS de a) l'hafnium $\text{Hf}4f$ et b) du silicium $\text{Si}2p$ obtenus par l'analyse du diélectrique de grille après un plasma de Cl_2/O_2 5%

🌀 Analyse des spectres XPS

Dans la fenêtre $\text{Hf}4f$ (Figure 4-25-a), la référence HfO_2 comporte deux contributions. Un premier doublet à 17,7 et 19,36 eV est caractéristique des liaisons Hf-O^{19} du HfO_2 . Un deuxième doublet, décalé de +0,6 eV est attribué aux liaisons HfSiO présentes à l'interface entre l'oxyde de grille et le HfO_2 ¹⁹.

Dans la fenêtre $\text{Si}2p$ (Figure 4-25-b), la référence HfO_2 comprend deux contributions. La première contribution est formée de deux pics qui sont associés à Si-Si (99,3 et 99,9 eV) correspondant au silicium du substrat et la contribution à 103,3 eV est attribuée au SiO_2 ¹.

🌀 Interprétation des résultats

Après exposition à un plasma de type Cl_2/O_2 , nous remarquons un décalage vers les basses énergies de l'ensemble des contributions provenant du HfO_2 ou du SiO_2 . Nous attribuons ce phénomène très particulier à un changement de l'état de charge du matériau. La présence d' O_2 dans le plasma favorise l'introduction d'oxygène dans le matériau. Une fois l'oxygène incorporé, il peut agir comme un piège à électron, changeant ainsi l'état de charge du matériau. Ce phénomène a été notamment mis en évidence par A. S. Foster *et al.*²⁰ qui ont étudié les mécanismes de diffusion de l'oxygène interstitiel dans l'hafnium et le zirconium. La création de défauts chargés négativement est en accord avec la présence d'un décalage négatif de nos spectres XPS. La présence de ce décalage négatif est caractéristique des plasmas à base d'oxygène puisque ce phénomène apparaît aussi pour l'essai Cl_2/O_2 à 30% d'oxygène et pour un plasma d'oxygène pur. Nous avons également noté que le décalage est le même quelque soit l'essai réalisé et le temps d'exposition au plasma. Concernant l'essai en chimie Cl_2 pure, l'apparition de défauts chargés négativement n'apparaît pas car aucun décalage des spectres $\text{Si}2p$, $\text{O}1s$ ou $\text{Hf}4f$ n'existe.

Pour savoir où sont localisés exactement ses défauts dans le diélectrique, nous avons comparé les différents décalages en énergie de chaque contribution intervenant dans la quantification de HfO_2 et de SiO_2 . Nous avons par ailleurs étudié l'évacuation éventuelle de ces charges au cours du temps. La Figure 4-26 met en évidence ces deux informations.

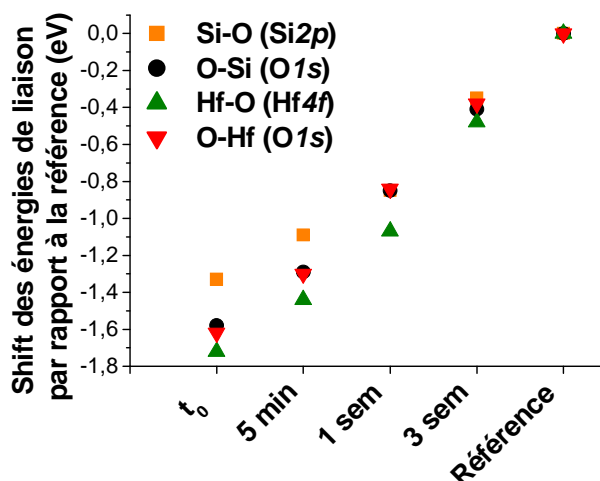


Figure 4-26 : Décalage en énergie des contributions des spectres XPS $Si2p$ et $Hf4f$ par rapport à la référence (n'ayant pas subi d'effet de charge) après un plasma O_2

Après un plasma O_2 de 8 secondes, nous avons analysé une plaque HfO_2 par XPS. Cette première analyse correspond au temps t_0 précisé sur le graphique. Nous avons noté, après avoir recalé les différents spectres, le décalage de chaque contribution par rapport à la référence XPS avant gravure. Nous constatons que le décalage est plus important pour le HfO_2 que pour le SiO_2 , laissant supposer que les défauts sont plus importants dans le matériau high-k que l'oxyde. Une expérience plus précise pour localiser ces défauts serait d'utiliser l'XPS résolue en angle.

Après remise à l'air de cette même plaque pendant 5 minutes, une nouvelle analyse XPS a été réalisée. De la même manière, nous avons attendu une semaine puis 3 semaines avant d'analyser à nouveau cette plaque par XPS. La diminution du décalage en énergie des différentes contributions montre l'évacuation progressive de ces charges négatives. Cette évacuation des charges semble s'effectuer depuis le haut du matériau high-k et non par le substrat de silicium puisque les contributions Hf-O des spectres $O1s$ et $Hf4f$ ont tendance à tendre plus rapidement vers la référence avant exposition au plasma d'oxygène.

Ce phénomène de création de charges négatives dans le diélectrique de grille ayant été clairement mis en évidence, il est dorénavant plus facile d'interpréter les spectres XPS de la Figure 4-25. Sur la Figure 4-25-a, le doublet Hf-O lié à HfO_2 est suivi d'un épaulement qui augmente avec le temps d'exposition au plasma Cl_2/O_2 . Cette nouvelle contribution, qui apparaît au niveau du doublet $HfSiO$ présenté pour la référence, est attribuée à un environnement Hf-O très riche en oxygène. En effet, cet épaulement est également présent après un plasma d'oxygène pur. Concernant le spectre $Si2p$ (Figure 4-25-b), en faisant abstraction des problèmes de charges négatives, nous n'observons aucun nouvel état d'oxydation du silicium : l'oxyde de grille et le silicium sous-jacent ne sont pas modifiés.

✎ Conclusion

L'exposition du diélectrique de grille au plasma Cl_2/O_2 5% tend à oxyder le matériau high-k et c'est pourquoi les vitesses de gravure obtenues dans le chapitre précédent étaient nulles. L'oxyde interfacial et le silicium sous-jacent sont quant à eux préservés. En revanche, l'utilisation de l'oxygène lors de la surgravure du métal fait apparaître des défauts dans le diélectrique de grille qui change l'état de charge du HfO_2 et du SiO_2 .

Focalisons-nous à présent sur les spectres $Hf4f$ et $Si2p$ obtenus après un plasma de Cl_2/O_2 30% + 5 sccm de SF_6 (Figure 4-27).

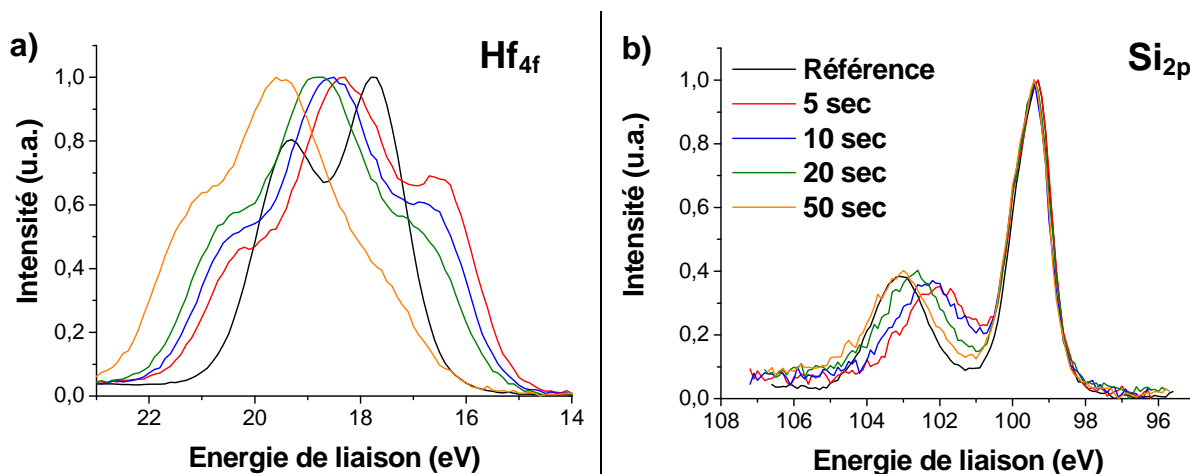


Figure 4-27 : Spectres XPS de a) l'hafnium $\text{Hf}4f$ et b) du silicium $\text{Si}2p$ obtenus par l'analyse du diélectrique de grille après un plasma de Cl_2/O_2 30% + 5 sccm de SF_6

🌀 Analyse des spectres XPS

Comme précédemment, nous remarquons sur les deux spectres un décalage des contributions liées à HfO_2 et SiO_2 , vers les énergies plus faibles. Cet « effet de charges » a d'ailleurs tendance à diminuer avec le temps d'exposition au plasma. L'ajout de fluor dans le plasma crée un nouvel environnement de liaison dans le HfO_2 . Cet environnement HfO_xF_y décalé de 1,1 eV vers les énergies plus hautes par rapport au pic Hf-O (HfO_2) a déjà été défini par J. Chen *et al.*²¹ Enfin, le spectre $\text{Si}2p$ (Figure 4-27-b) ne présente aucune nouvelle contribution.

🌀 Interprétation des résultats

La présence de fluor dans le plasma n'empêche pas l'incorporation de défauts chargés négativement dans le matériau diélectrique. En revanche, les défauts semblent disparaître avec des temps d'exposition au plasma plus long. L'origine de cet effet peut-être double. D'une part, nous gravons le matériau high-k (comme nous l'avons montré dans les études de cinétique) avec cette chimie et donc le nombre de défauts induisant une charge négative dans le matériau diminue. D'autre part, l'ajout de fluor dans le plasma a tendance à créer un environnement de liaison dans HfO_2 différent. Il caractérise l'environnement HfO_xF_y de la couche réactive en surface de HfO_2 lors d'une gravure en chimie fluorée²¹ et peut ainsi potentiellement limiter la diffusion de l'oxygène interstitiel dans HfO_2 . Ce nouvel environnement de liaison augmente avec le temps de surgravure comme le montre l'évolution du spectre $\text{Hf}4f$ (Figure 4-27-a). Enfin, hormis le décalage dû à « l'effet de charges », le spectre $\text{Si}2p$ (Figure 4-27-b) ne présente aucun nouvel état d'oxydation du silicium. L'oxyde interfacial n'est alors pas impacté par l'incorporation d'oxygène ou de fluor.

🌀 Conclusion

Après l'exposition du diélectrique de grille avec un plasma Cl_2/O_2 30% + 5 sccm de SF_6 , la couche HfO_2 a été fortement modifiée et l'on voit apparaître en surface une couche réactive de type HfO_xF_y . Cependant l'oxyde et le silicium sous-jacent n'ont subi aucune modification. Le procédé de gravure du W est finalement sélectif vis-à-vis du diélectrique et nous pouvons prévoir une surgravure de 100% par rapport au temps de gravure du W sans dégrader le silicium.

4.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les mécanismes de gravure du W et du WN dans des plasmas à base de Cl_2/O_2 . Nous avons ensuite validé le procédé de nettoyage. Enfin, nous avons analysé l'impact des procédés de gravure métal sur le diélectrique de grille.

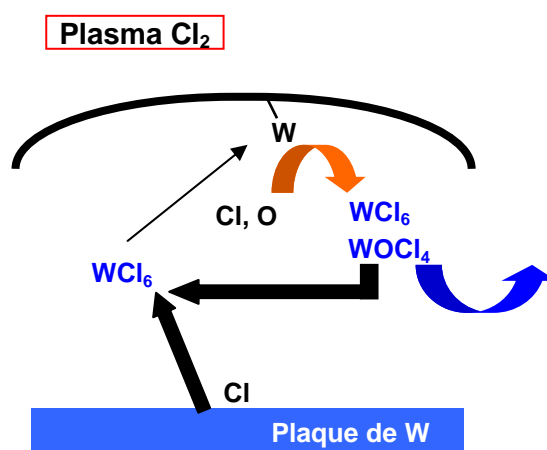
Les études XPS de surface et sur échantillon flottant, combinées avec la spectrométrie de masse, nous ont permis d'interpréter les diverses interactions plasma/surface et plasma/parois qui sont mises en jeu lors de la gravure du W et du WN. Tout au long de ce chapitre, nous avons vu l'importance de la caractérisation initiale des matériaux. En effet, cette première étude des matériaux pleine plaque a mis en avant le rôle majeur de l'oxygène contenu dans les couches de WN. Par ailleurs, nous avons vu, dans ce dernier chapitre, l'impact de l'azote sur la gravure du WN dans les chimies Cl_2/O_2 .

Revenons maintenant brièvement sur les points clés de ce chapitre qui nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes de gravure du W et du WN dans les chimies Cl_2/O_2 . Nous proposons, pour résumer, un schéma récapitulatif des mécanismes de gravure pour chaque métal et chaque chimie.

☞ Gravure du W en Cl_2

La gravure du W en Cl_2 n'induit pas de couche réactive en surface. Les produits de gravure WCl_6 formés sont dissociés et adsorbés sur les parois du réacteur. Les espèces contenant W peuvent réagir avec le chlore et l'oxygène (provenant de la gravure du dôme en Al_2O_3) et former à nouveau des molécules volatiles (WCl_6 , WOCl_4). Ces molécules sont ensuite recyclées dans la phase gazeuse du plasma ou évacuées. Le dépôt sur les parois du réacteur est donc inexistant.

Concernant le profil de grille, la gravure du W en Cl_2 conduit à un profil vertical dans le W mais la couche de TiN est gravée latéralement.

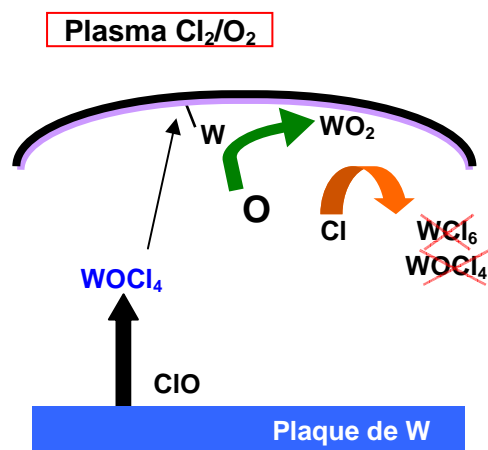


Gravure du W en Cl_2/O_2

Avec l'ajout d' O_2 , la gravure du W est essentiellement pilotée par les espèces ClO du plasma. La couche réactive à la surface du métal est toujours minime et les produits de gravure formés sont principalement WOCl_4 (plus volatils que WCl_6). Une fois adsorbés sur les parois du réacteur, les espèces contenant W sont fortement oxydées par les atomes d'oxygène présent dans la phase gazeuse. Une couche de type WO_2 se forme sur les parois du réacteur qui ne peut être gravée par le chlore du plasma.

La vitesse de croissance de cet oxyde de tungstène est contrôlée par la quantité d'oxygène en phase gazeuse. Enfin, si la quantité d'oxygène dans le plasma est trop importante (typiquement 35%), le W s'oxyde (apparition d'une couche WO_2 en surface) et la gravure est stoppée.

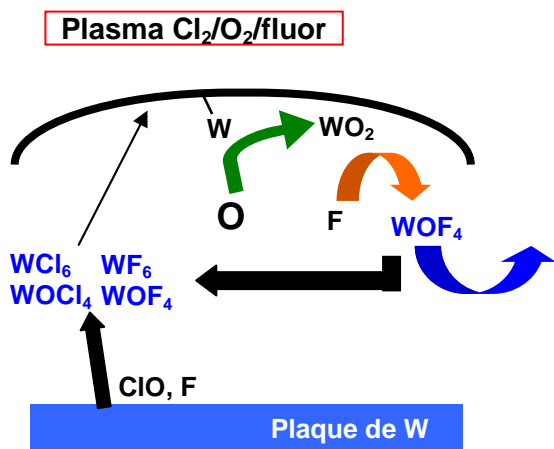
Concernant le profil de grille, l'ajout d'oxygène dans le plasma de chlore, pendant la gravure du W, freine la gravure latérale de TiN. En revanche, un profil en pente apparaît dans la couche de W.



Gravure du W en $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{fluor}$

L'ajout de fluor dans le plasma permet d'accélérer la vitesse de gravure du W. Le fluor est très réactif avec le tungstène et forme des espèces très volatiles WF_6 et WOF_4 . La gravure du W tient donc surtout de la réactivité du fluor associé aux espèces ClO pour former des espèces volatiles. L'ajout de fluor permet donc de supprimer le dépôt sur les parois du réacteur grâce à la formation de ses produits de gravure volatils. En effet, le fluor réagit avec les liaisons de type W-O pour former des espèces WOF_4 .

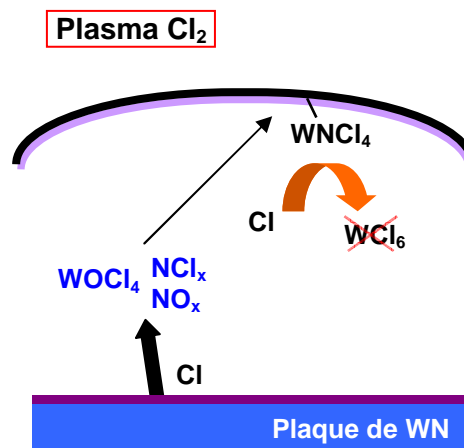
Concernant le profil de grille, l'ajout de 30% d'oxygène dans le plasma de chlore pendant la gravure du W, permet de stopper la gravure latérale de TiN. Cependant, un dépôt WO_2 épais conduit à un profil en pente dans la couche de W. L'ajout de fluor dans le plasma Cl_2/O_2 limite la formation de produits de gravure peu volatils et ainsi permet d'obtenir un profil vertical dans la couche de W.



Gravure du WN en Cl_2

Contrairement au W, la gravure du WN induit une couche réactive en surface de type WO_xCl_y très riche en chlore. La présence initiale d'oxygène dans le métal favorise la création de produits de gravure volatils WOCl_4 . Dans le cas du WN, l'augmentation de la vitesse de gravure est également appuyée par la réaction du chlore et de l'oxygène avec l'azote pour former des espèces NCl_x et NO_x . La gravure du WN en chlore pur conduit à un dépôt de type WNCl_4 sur les parois du réacteur qui ne peut être supprimé par le chlore du plasma.

Concernant le profil de grille, la couche de TiNO_x n'est pas gravée latéralement par le chlore. La couche de WN présente quant à elle un profil en pente.

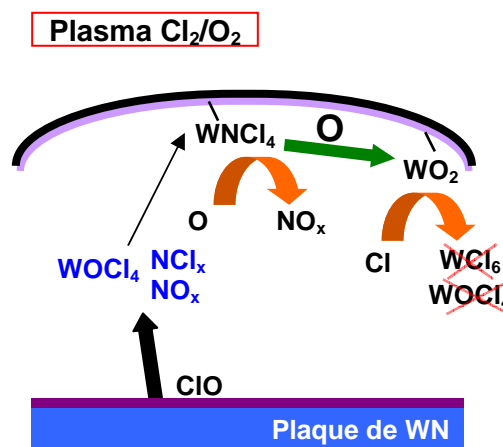


Gravure du WN en Cl_2/O_2

Avec l'ajout d' O_2 dans le plasma, la densité d'espèces ClO dans le plasma augmente. La vitesse de gravure du WN, qui est principalement dirigée par la réaction du W avec les espèces ClO augmente alors. Par ailleurs, l'oxygène réagit avec l'azote pour former des espèces NO_x . L'oxygène présent dans la phase gazeuse peut réagir également avec les produits WNCl_4 sur les parois du réacteur pour former des espèces NO_x . Avec la quantité adéquate d'oxygène (5% d' O_2 dans Cl_2/O_2 pour nos procédés), ce dépôt WNCl_4 est supprimé et un dépôt plus mince de type WO_2 apparaît.

Si on augmente la quantité d'oxygène dans la phase gazeuse, le dépôt WO_2 sur les parois du réacteur accroît. Enfin, si la quantité d'oxygène dans le plasma est trop importante (typiquement 20%), le WN s'oxyde (apparition d'une couche WO_2 en surface) et la gravure est stoppée.

Concernant le profil de grille, l'apport adéquat d'oxygène dans la phase gazeuse du plasma permet de redresser le profil du WN.



Nous avons également profité de la technique de l'échantillon flottant pour valider le nettoyage des parois du réacteur après gravure du métal (W et WN) en chimie Cl_2/O_2 . En ce qui concerne le nettoyage du réacteur, les dépôts contenant du tungstène ne posent pas de problème et peuvent être retirés en utilisant un plasma de SF_6/O_2 (forte densité de fluor atomique). La validation du procédé de nettoyage est très importante pour assurer la reproductibilité des procédés de gravure dans un environnement industriel.

Enfin, nous avons examiné l'impact des chimies de type Cl_2/O_2 sur le HfO_2 , l'oxyde interfacial et le silicium sous-jacent par analyses XPS. Nous avons montré que les procédés de gravure optimisés pour les grilles métalliques à base de W et de WN n'augmentent pas l'épaisseur de l'oxyde interfacial. L'exposition de HfO_2 à une chimie Cl_2/O_2 induit des défauts dans le matériau qui sont évacués au cours du temps. L'ajout de fluor dans un plasma Cl_2/O_2 30% pendant une surgravure modifie la surface du HfO_2 en créant un environnement Hf-F-O. Mais ce procédé plasma n'altère en aucun cas l'oxyde et le silicium sous-jacent. Pour conclure, nous avons montré que l'augmentation du bombardement ionique et du temps de surgravure (jusqu'à 500% du temps de gravure du métal) est envisageable. En jouant sur ces deux conditions, nos procédés de gravure de grille métallique peuvent être améliorés sans dégrader le diélectrique de grille.

4.5 Bibliographie du chapitre

- ¹ J. Moulder, W. Stickle, and P. Sobol, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy* (P/N 624755) (Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 1992).
- ² G. E. McGuire, G. K. Schweitzer, and T. Carlson, "Core electron binding energies in some Group IIIA, VB, and VIB compounds", *Inorganic Chemical* **12**, 2450 (1973).
- ³ M. Schaepekens, N. R. Rueger, J. J. Beulens *et al.*, "Effect of capacitive coupling on inductively coupled fluorocarbon plasma processing", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **17**, 3272 (1999).
- ⁴ G. Cunge, M. Kogelschatz, O. Joubert *et al.*, "Plasma-wall interactions during silicon etching processes in high-density $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ plasmas", *Plasma Sources Science and Technology* **14**, S42 (2005).
- ⁵ C. C. Hsu, J. W. Coburn, and D. B. Graves, "Etching of ruthenium coatings in O_2 and Cl_2 containing plasmas", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **24**, 1 (2006).
- ⁶ M.-C. Peignon, "Gravure ionique réactive des couches minces de tungstène en plasmas radiofréquence de SF_6/O_2 ", Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (1993).
- ⁷ D. L. Hildenbrand, "Thermochemistry of the gaseous tungsten fluorides", *The Journal of Chemical Physics* **62**, 3074 (1975).
- ⁸ A. Picard and G. Turban, "Plasma etching of refractory metals (W, Mo, Ta) and silicon in SF_6 and $\text{SF}_6\text{-O}_2$. An analysis of the reaction products", *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **5**, 333 (1985).
- ⁹ O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier *et al.*, "Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **22**, 553 (2004).
- ¹⁰ R. Ramos, "Interactions entre les plasmas de gravure à couplage inductif et les parois du réacteur", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2008).
- ¹¹ P. Gassman, D. Macomber, and S. Willging, "Isolation and characterization of reactive intermediates and active catalysts in homogeneous catalysis", *Journal of the American Chemical Society* **107**, 2380 (1985).
- ¹² A. Le Gouil, "Etude et développement de procédés de gravure plasma pour l'élaboration des grilles métalliques pour les filières technologiques CMOS : Cas de l'empilement $\text{Si}/\text{TiN}/\text{HfO}_2$ ", Université Joseph Fourier, Grenoble (2006).
- ¹³ E. Pargon, "Analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration par gravure plasma de structures de dimension nanométrique : Application au transistor CMOS ultime", Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble (2004).
- ¹⁴ G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert *et al.*, "New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes", *Plasma Sources Science and Technology* **14**, 599 (2005).
- ¹⁵ Ramos, Cunge, Pelissier *et al.*, "Cleaning aluminum fluoride coatings from plasma reactor walls in $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ plasmas", *Plasma Sources Science and Technology* **16**, 711 (2007).
- ¹⁶ S. A. Vitale and B. A. Smith, "Reduction of silicon recess caused by plasma oxidation during high-density plasma polysilicon gate etching", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **21**, 2205 (2003).

- ¹⁷ L. Desvoivres, L. Vallier, and O. Joubert, "Sub-0.1 μm gate etch processes: Towards some limitations of the plasma technology?" Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **18**, 156 (2000).
- ¹⁸ « ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors », www.public.itrs.net/Links/2005ITRS/Home2005.htm [page consultée le 28 avril 2008].
- ¹⁹ M. Helot, T. Chevolleau, L. Vallier *et al.*, "Plasma etching of HfO_2 at elevated temperatures in chlorine-based chemistry", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **24**, 30 (2006).
- ²⁰ A. S. Foster, A. L. Shluger, and R. M. Nieminen, "Mechanism of Interstitial Oxygen Diffusion in Hafnia", Physical Review Letters **89**, 225901 (2002).
- ²¹ J. Chen, W. Yoo, Z. Tan *et al.*, "Investigation of etching properties of HfO based high-K dielectrics using inductively coupled plasma", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **22**, 1552 (2004).

Conclusion générale

Cette thèse a porté sur l'étude de la gravure plasma des métaux W et WN intégrés dans les grilles métalliques polysilicium/TiN/W (WN)/high-k. L'intégration des métaux dans les procédés de réalisation technologique de la grille du transistor, et notamment dans l'étape de gravure par plasma, constitue un réel défi. En effet, la gravure par plasma d'un empilement de couches, par rapport à la gravure d'une couche polysilicium seule, devient complexe. Il est important que chaque étape de gravure d'un matériau réponde à des exigences de sélectivité par rapport aux autres matériaux de la grille, de manière à ne pas endommager l'intégralité de la grille. Notre objectif dans le cadre de cette thèse a été tout d'abord de caractériser les matériaux W et WN. Dans un deuxième temps, nous avons évalué les performances de différentes chimies de gravure du W et WN en termes de sélectivité métal/high-k et profil du métal. Nous avons montré que les plasmas à base de Cl_2/O_2 sont une solution pour graver le W et le WN. Pour chacun des métaux, nous avons obtenu un profil vertical dans la couche métallique avec une sélectivité métal/high-k supérieure à 60:1. Ensuite, nous avons étudié les mécanismes de gravure du W et du WN dans les chimies à base de Cl_2/O_2 . Le procédé de nettoyage du réacteur de gravure a été validé, assurant ainsi une bonne reproductibilité de la gravure des grilles métalliques. Enfin, nous avons analysé la surface du diélectrique de grille après l'exposition à des plasmas Cl_2/O_2 .

Dans la première partie, nous avons d'abord **caractérisé les métaux W et WN**. Nous avons réalisé des analyses pleine plaque avant dépôt de l'empilement complet de grille puis après l'intégration de chaque métal dans la grille. Les analyses XPS combinées avec les analyses XRR et les observations TEM ont établi les différences physico-chimiques entre le W et le WN :

- ∞ Caractérisation avant intégration : le WN est moins dense que le W. Les couches WN 10 nm présentent un taux en oxygène beaucoup plus élevé que dans les couches W et la stoechiométrie de l'alliage est WN_2 .

- ∞ Caractérisation après intégration : lors du dépôt des couches TiN et polysilicium, une partie de l'oxygène en excès dans le WN semble diffuser dans le TiN menant à une couche TiNO_x .

Ensuite, nous avons développé une chimie de gravure pour les empilements poly-Si/TiN/W/high-k et poly-Si/TiNO_x/WN/high-k. **L'étude préliminaire en chimie halogénée usuelles (SF₆, Cl₂, HBr, NF₃ et CF₄)**, a abouti à plusieurs conclusions :

☞ Nous avons pu vérifier les vitesses de gravure des métaux et des matériaux high-k et ainsi déduire les sélectivités métal/high-k. Nous avons vu qu'il était préférable, dans ces chimies, d'utiliser un bombardement ionique de faible énergie. Ces premiers résultats ont orienté nos choix concernant la gravure des métaux dans un empilement de grille complet.

☞ Nous avons cependant montré, à travers l'étude des profils de grille, les limitations de ces chimies halogénées pour la gravure des bicouches métalliques TiN/W et TiNO_x/WN. L'obtention d'un profil vertical dans la bicouche métallique en chimie halogénée ne peut se faire sans la dégradation du polysilicium ou du diélectrique sous-jacent. A travers les différents exemples proposés, nous avons exposé l'ensemble des difficultés, en termes de gravure, que pouvait impliquer l'intégration d'un métal dans un empilement de grille :

- Graver de manière anisotrope la couche métallique.
- Ne pas endommager le profil du polysilicium lors de la gravure métallique (la zone dopée du polysilicium et le pied du polysilicium).
- Ne pas endommager le diélectrique de grille lors de la surgravure du métal.

Ainsi, il a été nécessaire de développer une nouvelle chimie de gravure. En nous appuyant sur les procédés de gravure du tungstène pour les applications DRAM, **nous avons développé une chimie à base de Cl₂/O₂**. L'ajout d'oxygène dans un plasma de chlore, nous a permis d'augmenter la vitesse de gravure du métal et d'augmenter la sélectivité métal/high-k.

☞ Dans le cas du WN, nous avons proposé l'enchaînement de gravure suivant : gravure du TiNO_x en Cl₂ pur et gravure du WN en Cl₂/O₂ 5%. L'ajout de 5% d'oxygène lors de la gravure du WN redresse le profil du WN.

☞ Dans le cas du W, pour parvenir à graver le TiN de manière verticale, nous avons utilisé une chimie Cl₂/HBr. Le W a ensuite été gravé dans un plasma Cl₂/O₂ 30% avec 11 sccm de NF₃. La présence d'une quantité importante d'oxygène dans le plasma empêche la gravure latérale du TiN et l'ajout de fluor contrôle le dépôt de WO₂ sur les flancs de la grille.

Ces deux procédés de gravure optimisés ont permis de réaliser des grilles de largeur 40 nm. Cette dimension correspond à la largeur de grille minimale que permettent d'obtenir le masque employé et le procédé de réduction de cote de résine utilisé au cours de cette thèse.

La deuxième partie de cette thèse s'est concentrée sur la compréhension approfondie des mécanismes de gravure de W et WN dans les chimies à base de Cl₂/O₂. Nous avons pu proposer un modèle de gravure pour chaque métal.

Grâce à la spectrométrie de masse et quelques expériences annexes, nous avons suggéré que les espèces ClO sont responsables de l'accroissement de la vitesse de gravure du métal.

☞ Dans le cas du WN, la gravure du métal en chimie Cl₂/O₂ est également favorisée par la réaction de l'oxygène avec l'azote pour former des espèces NO_x.

☞ Dans le cas du W, l'ajout de fluor a permis d'augmenter la vitesse de gravure grâce à la réaction spontanée du fluor avec le tungstène pour former des espèces volatiles WF₆ et WOF₄.

Les analyses XPS avec la technique de l'échantillon flottant a été un moyen simple d'obtenir une estimation des dépôts se formant sur les parois du réacteur et sur les flancs des motifs lors de la gravure métallique.

☞ Dans le cas du WN, la gravure du métal en chlore pur mène à un dépôt WNCl_4 . Avec l'ajout d'une faible quantité d'oxygène dans le plasma, ce dépôt est supprimé et remplacé par un dépôt plus fin de WO_2 . Ce dépôt WO_2 va d'ailleurs croître plus rapidement avec l'ajout d'oxygène.

☞ Dans le cas du W, la gravure du métal en chlore pur, ne mène à aucun dépôt. Avec l'ajout d'oxygène, un dépôt WO_2 se forme et sa vitesse de croissance dépend de la quantité d'oxygène dans le plasma (comme pour WN).

Nous avons également utilisé la technique de l'échantillon flottant pour valider le procédé de nettoyage à base de fluor. Tous les résidus à base de tungstène présents sur les parois du réacteur ont été supprimés. En revanche, une couche d'AlF croît. Un moyen de supprimer cette couche d'AlF est d'utiliser un second nettoyage de type $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$ afin de retrouver des parois propres et d'assurer la reproductibilité des procédés de gravure.

Notons enfin que nous avons analysé par XPS, l'impact des chimies Cl_2/O_2 sur le HfO_2 , l'oxyde interfacial et le silicium du substrat. Les plasmas Cl_2/O_2 enrichissent en oxygène la couche HfO_2 sans la graver. Des défauts dus à la diffusion d'oxygène apparaissent dans le diélectrique mais ils sont évacués avec le temps. Enfin, nous ne relevons aucun accroissement de l'oxyde interfacial. Avec l'ajout de fluor dans un plasma Cl_2/O_2 , le HfO_2 est gravé faiblement et une couche réactive de type Hf-O-F se crée en surface du matériau high-k. Cependant, le silicium du substrat et l'oxyde interfacial ne sont pas modifiés.

Au vu de ces résultats, quelques voies seraient à approfondir afin de compléter ce travail. Pour valider notre raisonnement sur les mécanismes de gravure du W et WN en chimie Cl_2/O_2 , quelques arguments seraient à consolider :

☞ **L'étude par spectrométrie de masse des plasmas Cl_2/O_2 /fluor** (sans gravure du W) aurait été intéressante pour identifier les espèces réactives responsables de la gravure du tungstène et confirmer le rôle du fluor.

☞ Les résultats acquis par la technique de l'échantillon flottant sont approchés. **L'analyse XPS topographique chimique** qui est plus complexe à mettre en place permettrait, cependant, de valider la technique de l'échantillon flottant.

Si nous souhaitons conserver le W ou le WN pour les générations futures de transistors CMOS sur substrat FDSOI, la gravure métallique avec arrêt sur le diélectrique de grille deviendra délicate. En effet, l'épaisseur du diélectrique de grille tend à être réduite pour gagner en performance électrique. Cette condition implique une diminution des épaisseurs de l'oxyde interfacial et du matériau high-k. Par conséquent, si l'épaisseur du matériau high-k devient trop faible, le matériau ne joue plus le rôle de barrière et l'exposition à des plasmas à base d'oxygène peut faire croître l'oxyde interfacial au détriment du canal de silicium sous-jacent. Il sera donc indispensable de vérifier pour chaque génération de diélectrique de grille, la croissance éventuelle de l'oxyde interfacial.

Enfin, pour de nouveaux métaux de grille, il serait intéressant de valider la méthodologie mise en place pour l'optimisation des procédés de gravure de W, WN. En effet, l'approche structurée et chronologique des diverses étapes permet de dévoiler les difficultés d'intégration et de comprendre progressivement les mécanismes de gravure mis en jeu.

Chapitre 5. Annexes

5.1 A : La gravure plasma dans un réacteur à couplage inductif

5.1.1 Propriétés des décharges inductives

Nous avons défini un plasma comme un mélange gazeux ionisé, électriquement neutre, constitué de particules neutres et de particules chargées caractérisées par un comportement collectif. Nous allons supposer dans cette partie que la densité d'ions négatifs est négligeable face à la densité d'électrons n_e , de sorte que la condition de quasi-neutralité impose que la densité d'ions (positifs) soit égale à la densité d'électrons : $n_i \sim n_e$. On distingue ensuite deux grandes familles de plasma :

☞ Lorsque la proportion d'ions est grande face à la proportion d'espèces neutres, les interactions entre particules chargées sont dominantes dans le plasma, on parle alors de « plasmas chauds » (étoiles, fusion thermonucléaire) ;

☞ Lorsque la proportion d'ions est faible face à la proportion de neutres, les interactions régissant le comportement des particules chargées se font principalement avec les espèces neutres. On parle alors de « plasma froids » (matière interstellaire, tubes fluorescents).

Les décharges inductives étudiées dans ce travail font partie de la famille des plasmas froids : la densité d'ions (et d'électrons) y est typiquement 100 à 10 000 fois plus faible que la densité de neutres n_g . Elles sont entretenues à basse pression (entre 1 et 100 mTorr) par des champs électriques externes radiofréquences (RF, fréquence ~ 10 MHz). Dans le cas de ces sources plasmas à couplage inductif (ICP pour *Inductively Coupled Plasma*), la circulation d'un courant RF, I_{RF} , dans une antenne (généralement placée à l'extérieur du plasma) induit un flux magnétique B variable dans l'enceinte, qui induit à son tour un champ électrique RF azimutal E dans le plasma (Figure 5-1). Notons qu'en raison de l'importante différence de

potentiel dans l'antenne RF (> 1000 V), une partie de la puissance est couplée au plasma de façon capacitive au travers la paroi diélectrique.

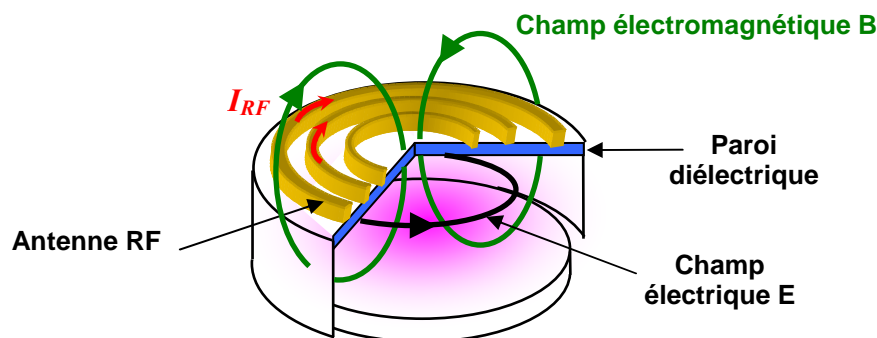
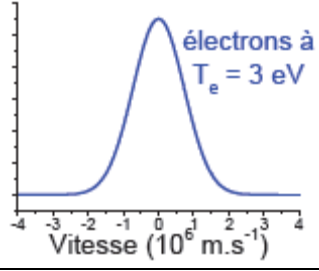
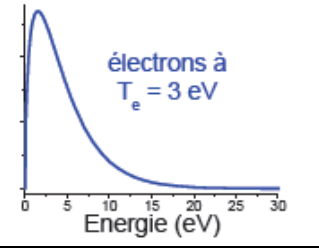


Figure 5-1 : Schéma des lignes de champ magnétiques autour d'une antenne RF planeaire¹

La puissance RF ainsi fournie au plasma est préférentiellement absorbée par les électrons en raison de leur très faible inertie par rapport aux ions. Ce couplage entre particules chargées et champ électromagnétique est une manifestation du comportement collectif évoquée plus haut dans la définition d'un plasma. On peut en fait définir une pulsation plasma pour les électrons ω_{pe} et une pour les ions ω_{pi} d'un plasma, qui caractérisent leur aptitude à répondre aux variations de champ électrique, voir Tableau 5-1. Pour les conditions typiquement rencontrées dans les ICP ($n_e \sim 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), la fréquence plasma électronique ($= \omega_{pe} / 2\pi$) est très grande devant la fréquence plasma ionique, et la fréquence d'excitation RF (13,56 MHz) est telle que les électrons peuvent donc répondre instantanément aux variations de champ électrique alors que les ions ne répondent qu'à la valeur moyenne de ce champ. Les électrons gagnent donc de l'énergie dans les champs RF et ces électrons énergétiques vont entrer en collision avec les espèces neutres du plasma, et ainsi donner lieu à différents processus discutés dans la partie 5.1.3 (dont l'ionisation qui permet l'entretien de la décharge), avant d'être perdus sur les parois du réacteur. Toutefois, en raison de leur très faible masse, les électrons ne vont céder aux autres espèces du plasma qu'une petite partie de la puissance qu'ils ont absorbée, de sorte qu'à l'état stationnaire le plasma n'est pas à l'équilibre thermodynamique, et la température des électrons (T_e) est très grande devant la température des ions (T_i) ou des neutres (T_g). La température électronique dans un ICP est typiquement de 3 eV, soit $\sim 35\,000$ K (Tableau 5-1), alors que T_i et T_g sont généralement inférieures à 1000 K (proche de la température des parois du réacteur), d'où l'appellation « plasma froid » (mais les plasmas « froids » ne sont pas tous hors d'équilibre thermodynamique ; exemple : les plasmas thermiques).

Nous venons de faire implicitement l'amalgame entre la vitesse, l'énergie, et la température d'une espèce, ce qui repose en fait sur plusieurs hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées dans un plasma. Nous ferons l'approximation dans la suite de ce manuscrit que la fonction de distribution en énergie des électrons $f(E)$ est maxwellienne, c'est-à-dire que leur distribution de vitesse $f(V_x)$ selon un axe x quelconque est une gaussienne (voir Tableau 5-1). On peut alors définir une température électronique T_e et ainsi une vitesse thermique moyenne des électrons $\overline{v_e}$ (Tableau 5-1). Le flux aléatoire d'électrons au travers une surface (nombre d'électrons par unité de surface et de temps) est alors : $\Gamma_e = \frac{1}{4} \cdot n_e \cdot \overline{v_e}$.

Si le plasma était au même potentiel que les parois du réacteur, le flux d'électrons perdu sur les parois serait donc bien plus grand que le flux d'ions perdu puisque les électrons sont beaucoup plus rapides ($\overline{v_e} \gg \overline{v_i}$) ; ce qui va à l'encontre de la condition de neutralité d'un plasma. Par conséquent, le plasma se protège des parois du réacteur en formant une zone de charge d'espace positive, appelée gaine, au voisinage de toute surface en contact avec lui. Autrement dit, le plasma se porte à un potentiel V_P supérieur à celui des parois (V_{parois}). L'épaisseur de cette gaine est au moins de l'ordre de la longueur de Debye λ_D (voir Tableau 5-1) puisque par définition cette longueur est la distance nécessaire pour écranter le potentiel d'une charge électrique. Schématiquement, la chute de potentiel dans la gaine permet de confiner les électrons dans le plasma et d'accélérer les ions vers les parois de façon à égaliser les flux d'ions et d'électrons perdu sur les parois du réacteur (et respecter la condition de neutralité).

Grandeur	Définition (USI)	Ordre de grandeur typique dans un ICP
Pulsation plasma électronique ω_{pe}	$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}}$	$\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ $\omega_{pe}/2\pi \sim 1 \text{ GHz}$
Pulsation plasma ionique ω_{pi}	$\omega_{pi} = \sqrt{\frac{q^2 n_i}{m_i \epsilon_0}}$	$\sim 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
Température électronique T_e	$T_e(V) = \frac{k_B}{e} T_e(K)$	1 eV = 11600 K 26 meV = 300 K
Fonction de distribution de vitesse $f(V_x)$ maxwellienne	$f(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{m V_x^2}{2k_B T}\right)$	
Fonction de distribution en énergie $f(E)$ maxwellienne	$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} T^{-3/2} \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$	
Vitesse thermique moyenne \bar{v}	$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$	Neutre / ion : $\sim 500 \text{ m.s}^{-1}$ Electron : $\sim 10^6 \text{ m.s}^{-1}$
Longueur de Debye λ_D	$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{e^2 n_e}}$	$\sim 100 \mu\text{m}$
Vitesse de Bohm U_B	$U_b = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$	$\sim 2500 \text{ m.s}^{-1}$
Potentiel plasma $V_p - V_{\text{parois}} = E_i / e$	$E_i = \frac{k_B T_e}{2} \left(1 + \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right)\right)$	$V_p - V_{\text{parois}} \approx 15 \text{ V}$
Loi de Child-Langmuir (si $eV_{DC} \gg k_B T_e$)	$d_{\text{gain}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left(\frac{2eV_{DC}}{k_B T_e}\right)^{3/4}$	$d_{\text{gain}} \sim 1 \text{ mm}$ (pour $V_{DC} \sim 100 \text{ V}$)

$n_e = n_i$: densité électronique ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$)
 T_e : température électronique ($\sim 3 \text{ eV}$)
 m_i, q : masse et nombre de charge d'un ion
 m, T : masse et température d'une espèce (ion, électron ou neutre)
 m_e : masse de l'électron ($m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$)
 e : charge élémentaire ($e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)
 k_B : constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
 ϵ_0 : permittivité électrique du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ A.s.V}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
 V_{DC} : chute de potentiel dans la gaine

Tableau 5-1 : Quelques grandeurs utiles pour décrire un plasma

En réalité la situation est un peu plus complexe et on peut montrer qu'il est nécessaire que les ions arrivent en lisière de gaine avec une vitesse dirigée (appelée vitesse de Bohm U_B , voir Tableau 5-1) supérieure à leur vitesse thermique pour que la séparation de charge puisse s'effectuer ($n_i > n_e$ dans la gaine). Les ions acquièrent cette énergie dans une région appelée pré-gaine où règne un faible champ électrique (la chute de potentiel dans la pré-gaine est de $T_e/2$, avec T_e exprimée en volts¹). Puisque la quasi-neutralité est respectée dans la pré-gaine, la densité d'ions (et d'électrons) en lisière de gaine, n_s , s'obtient par la relation de Boltzmann :

$$n_s = n_e \cdot \exp(-(T_e/2)/T_e) \approx 0,6 n_e.$$

Par conséquent, le flux d'ions bombardant les parois du réacteur, appelé flux de Bohm, est : $\Gamma_B = 0,6 \cdot n_e \cdot U_B$. En égalisant les flux d'ions et d'électrons perdu sur les parois du réacteur, on peut alors calculer le potentiel plasma V_p (par rapport au potentiel flottant des parois du réacteur), qui détermine l'énergie des ions E_i bombardant les parois du réacteur (voir Tableau 5-1).

Il apparaît de la discussion précédente qu'une décharge inductive peut être caractérisée par sa densité électronique n_e et sa température électronique T_e . Une modélisation simplifiée de ces décharges par le modèle global¹ permet de montrer qu'au premier ordre la densité électronique ne dépend que de la puissance RF absorbée par les électrons, et y est proportionnelle. La température électronique dépend elle principalement de la densité d'espèces neutres n_g (dans un réacteur donné).

5.1.2 La gravure plasma dans un réacteur à couplage inductif

Nous avons évoqué ci-dessus deux propriétés qui rendent les plasmas particulièrement attractifs pour la gravure de couches minces :

- ☞ Les électrons ayant acquis de l'énergie dans les champs électriques permettent en particulier de dissocier des molécules du gaz par collision (voir paragraphe suivant) et ainsi de créer des radicaux très réactifs qui peuvent engendrer à température ambiante des réactions chimiques qui devraient autrement nécessiter des températures élevées (rupture de liaison chimique par exemple) ;

- ☞ Les surfaces exposées au plasma sont soumises à un bombardement ionique directionnel puisque les ions accélérés dans la gaine au-dessus du substrat ont leur vecteur vitesse dirigé perpendiculairement au substrat.

Ces propriétés permettent donc potentiellement de graver des matériaux à grande vitesse et de façon directionnelle, d'où les nombreuses applications industrielles de la gravure plasma, en particulier dans l'industrie microélectronique.

Contrôle de l'énergie des ions bombardant le substrat

Il est généralement possible de graver un matériau de façon anisotrope et sélective par plasma, mais cela requiert typiquement un bombardement ionique à une énergie assez élevée (~ 100 eV). Cette énergie est supérieure à l'énergie des ions bombardant une surface au potentiel flottant que nous avons estimé plus haut (~ 15 eV). De plus, puisque la couche à graver, et/ou le substrat sur lequel elle est déposée, peuvent être isolants, on ne peut pas se contenter d'appliquer une tension continue négative sur le substrat pour accélérer les ions vers lui. On utilise alors une propriété des gaines plasma qui consiste à rectifier un potentiel RF en une polarisation continue, ce phénomène étant appelé autopolarisation. Le substrat à graver

(éventuellement isolant) est donc placé sur une électrode faisant face au plasma et qui est reliée à un deuxième générateur RF par l'intermédiaire d'une capacité de blocage. Supposons ici que les parois du réacteur sont à la masse. Lorsque l'électrode sera alimentée par le générateur RF, son potentiel oscillera alors autour de zéro avec une amplitude V_{RF} (supposons ici $V_{RF} = 100$ V). Dans ces conditions, le potentiel de l'électrode va être supérieur au potentiel plasma ($V_P = 15$ V) pendant quasiment la moitié de la période RF, ce qui n'est pas acceptable pour le plasma qui perdrait alors ses électrons. Ces électrons en excès vont en fait charger la capacité de blocage de sorte qu'à l'état stable l'électrode (qui est reliée à cette capacité) va se porter à un potentiel continu $-V_{bias}$. Ce potentiel « s'auto-ajuste » de façon à ce que :

- (1) pendant une période RF le potentiel de l'électrode ne soit jamais supérieur au potentiel plasma ($V_{RF} - V_{bias} < V_P$) ;
- (2) au bout d'une période RF, le flux d'électrons perdu sur l'électrode compense exactement le flux d'ions perdu sur celle-ci pendant le même temps.

Rappelons ici que les ions ne peuvent pas suivre les variations du champ électrique dans le domaine RF, ils ne sont donc sensible qu'à la valeur moyenne de la chute de potentiel dans la gaine et leur flux sur l'électrode est continu. Les électrons en revanche suivent les oscillations du champ et n'atteignent donc l'électrode que pendant une petite partie de la période RF (quand le potentiel de l'électrode est maximal). On peut alors montrer que $V_{bias} = 0,83 V_{RF}^1$, et l'énergie des ions bombardant l'électrode (E_{bias}) est donc donnée par : $E_{bias} = e.V_{DC}$ avec $V_{DC} = 0,83 V_{RF} + V_P \sim V_{RF}$ (98 V dans notre exemple) ; ceci reste vrai même lorsque les parois du réacteur ne sont pas à la masse. On peut donc contrôler l'énergie des ions bombardant le substrat en jouant sur l'amplitude V_{RF} appliquée sur l'électrode (c'est-à-dire sur la puissance RF). Toutefois, le flux de Bohm étant élevé dans un ICP ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ soit $\sim 2 \text{ mA.cm}^{-2}$), l'énergie des ions est limitée dans la pratique à ~ 200 eV (puisque la puissance maximale délivrée est de l'ordre de 200 W RF sur un substrat de 200 à 300 mm de diamètre). On peut montrer que l'épaisseur d_{gaine} de telles gaines où la chute de potentiel V_{DC} est grande devant T_e est donnée par la loi de Child-Langmuir (voir Tableau 5-1).

Notons que nous avons considéré ici un cas idéal où le potentiel plasma V_P est fixé par la puissance déposée dans l'antenne RF et où le potentiel de l'électrode s'ajuste par rapport à cette référence. Dans la pratique, il a été montré que le couplage capacitif de la puissance RF sur l'électrode au plasma résultait d'une part en une augmentation du potentiel plasma², et d'autre part en une modulation RF de ce potentiel^{2,3,4}, exactement comme dans une décharge capacitive¹. Même si la modulation RF de V_P est faible puisque la surface de l'électrode ne représente qu'environ 1/10 de la surface totale des parois du réacteur, celles-ci peuvent tout de même être soumise à un bombardement ionique d'énergie bien supérieure à celle indiquée dans le Tableau 5-1 (jusqu'à 2 ou 3 fois supérieure³).

5.1.3 Processus collisionnels en phase gazeuse

De nombreux phénomènes peuvent se produire lors d'une collision entre deux particules, comme par exemple l'ionisation d'une espèce neutre suite à une collision avec un électron. C'est ce processus qui permet d'entretenir le plasma. D'une façon générale, une collision peut être élastique ou inélastique. Dans les deux cas, l'énergie totale et la quantité de mouvement de l'ensemble sont conservées. Si l'énergie interne des particules ne change pas lors de la collision, alors la somme des énergies cinétiques est conservée et la collision est élastique ; sinon elle est inélastique.

Les collisions élastiques induisent une composante aléatoire dans le mouvement des particules ce qui rend possible la définition de leur vitesse thermique en fonction de la température T et de leur masse m : $v_{th} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$

Les collisions inélastiques les plus importantes incluent :

- ∞ **L'ionisation** : $e^- + AB \rightarrow e^- + AB^+ + e^-$
- ∞ **L'excitation dissociative** : $e^- + AB \rightarrow A^* + B + e^-$
- ∞ **L'ionisation dissociative** : $e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$
- ∞ **L'attachement électronique simple** : $e^- + AB \rightarrow AB^-$
- ∞ **L'attachement électronique dissociatif** : $e^- + AB \rightarrow A^- + B$
- ∞ **L'excitation** des atomes ou molécules dans des états quantiques rotationnels, vibrationnels ou électroniques: $e^- + A \rightarrow e^- + A^*$
- ∞ **La désexcitation radiative** de ces niveaux : $A^* \rightarrow A + h\nu$
(responsable de l'émission optique du plasma)

5.1.3.1 Collisions électron-neutre

Les processus de collision électron-neutre sont dominés par les processus de dissociation ou d'ionisation qui ont des temps caractéristiques de réaction plus petits ($\sim 10^{-14}$ à 10^{-13} s) que les désexcitations radiatives ($\sim 10^{-9}$ à 10^{-8} s).

Pour connaître le processus inélastique prédominant dans les plasmas que l'on utilise, il faut considérer la section efficace du processus et la distribution en énergie des électrons dans le plasma. Par exemple, la Figure 5-2 montre les différentes sections efficaces de collisions électron-neutre pour l'argon en fonction de l'énergie d'impact de l'électron.

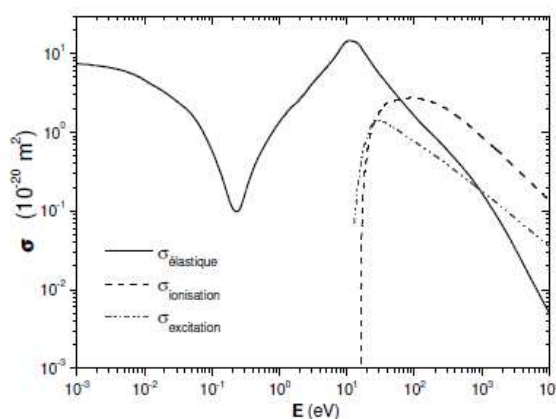


Figure 5-2 : Sections efficaces de collision élastiques, d'ionisation et d'excitation en fonction de l'énergie d'impact de l'électron, pour l'argon

Nous constatons que seules les collisions élastiques ne présentent pas de seuil en énergie, et peuvent donc se produire quelque soit l'énergie de l'électron. Par contre, pour prévoir la probabilité de réaction pour des collisions inélastiques, il faut tenir compte de la distribution en énergie des électrons, que nous considérons être du type maxwellien (cf. partie 5.1.1). La Figure 5-3 montre la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF : « *Electron Energy Distribution Function* ») ayant une température électronique de 3 eV et la

courbe de section efficace d'ionisation de l'argon en fonction de l'énergie. Elle met en évidence le fait que seuls les électrons ayant une énergie supérieure à l'énergie seuil de la réaction d'ionisation peuvent participer à l'ionisation (soit une énergie supérieure à 15 eV).

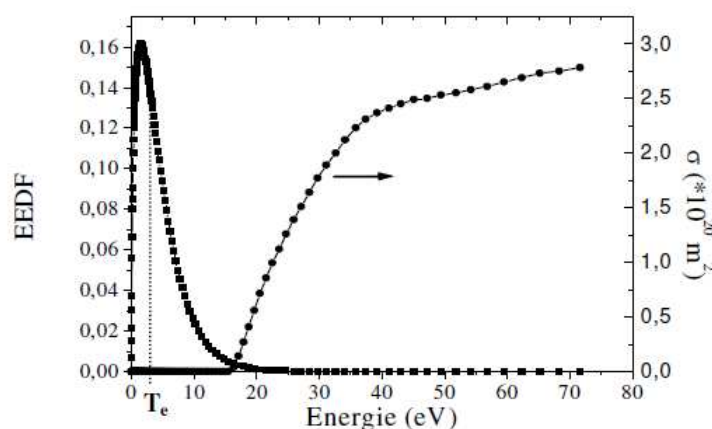


Figure 5-3 : Formes qualitatives d'une fonction de distribution en énergie Maxwellienne ($T_e = 3$ eV) et d'une section efficace (ionisation) pour un processus par impact électronique

La probabilité de réaction est donnée comme le produit de ces deux fonctions. Ceci implique que seule une partie mineure de la population électronique sert à entretenir le plasma par ionisation. Par contre, les collisions dissociatives ont des énergies seuils proches des énergies de liaison moléculaire (quelques eV) et donc la majorité des électrons du plasma sont susceptibles de casser ces liaisons lors des processus inélastiques. C'est pour cette raison que **les plasmas de gravure sont faiblement ionisés mais fortement dissociés**.

Enfin, le troisième type de collision électron-neutre, jouant un rôle significatif dans les plasmas de gravure électronégatifs, est l'attachement électronique, en général dissociatif, qui mène à la formation d'ions négatifs ($e^- + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_5^- + \text{F}$). Ces ions négatifs peuvent considérablement perturber la conductivité du plasma et jouent ainsi un rôle important sur l'équilibre de ce dernier. Les sections efficaces d'attachement présentent souvent un maximum marqué aux basses énergies (1 eV).

Ces trois types de collisions inélastiques sont des sources d'atomes, de radicaux, et d'ions positifs ou négatifs.

5.1.3.2 Collisions neutre-neutre ou ion-neutre

Un autre type de collision ayant une importance significative pour les procédés de gravure est la collision ion-neutre. Cette collision peut être élastique ou d'échange de charge ($A^+_{\text{(rapide)}} + B_{\text{(lent)}} \rightarrow A_{\text{(rapide)}} + B^+_{\text{(lent)}}$). Les collisions d'échange de charge jouent un rôle important lorsque la pression est suffisamment élevée pour qu'elles prennent place dans les gaines. En effet, l'échange de charge a pour effet de produire des ions de faible énergie en partant d'ions de forte énergie. Il est donc susceptible de modifier la fonction de distribution en énergie des ions bombardant le substrat en la décalant vers les basses énergies. Par ailleurs, l'échange de charge produit des neutres rapides et mène au chauffage du gaz (à des températures typiques de 400-1200 K).

Les collisions neutre-neutre entre atomes et molécules se traduisent par un régime de diffusion de ces espèces depuis leur région de création jusqu'au substrat. Par ailleurs, ces collisions déterminent la chimie en phase gazeuse du plasma, via deux types de réactions

chimiques. Les réactions de recombinaison ($\text{CF}_3 + \text{F} + \text{M} \rightarrow \text{CF}_4$) qui ne se produisent qu'à haute pression car elles nécessitent une collision avec un troisième corps (M) pour se stabiliser (le produit de réaction est créé dans un état vibrationnel très excité après recombinaison), et les réactions bi-moléculaire ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$) qui se produisent à un taux indépendant de la pression de travail. Par conséquent, aux pressions usuelles (~ 10 mTorr), ce sont donc surtout ces dernières réactions qui peuvent influencer la chimie en phase gazeuse, en produisant par exemple des atomes de fluor réactifs via l'oxydation de radicaux fluorocarbonnés ($\text{CF}_2 + \text{O} \rightarrow \text{COF} + \text{F}$).

Alternativement, les réactions de recombinaison en surface (le troisième corps M est alors la surface (parois du réacteur ou substrat)) jouent un rôle important à basse pression car elles contrôlent les concentrations en phase gazeuse de certaines espèces réactives ($\text{F} + \text{F} \rightarrow \text{F}_2$). Le taux de réaction dépend alors de la nature chimique de la surface. Les processus à trois corps sont peu probables dans le volume du plasma du fait de la faible pression et du grand libre parcours moyen des espèces ($\sim 0,5$ à 5 cm) en revanche ils peuvent être importants sur les surfaces et en particulier sur les parois du réacteur.

5.2 B : Les problèmes d'uniformité et les défauts de profils induits pendant la gravure

5.2.1 L'uniformité de gravure

La gravure doit être la même en tout point du substrat, actuellement de 300 mm de diamètre. Cependant, plusieurs effets, définis dans la littérature, peuvent interagir et doivent être considérés afin d'obtenir la meilleure uniformité de gravure possible.

5.2.1.1 L'uniformité macroscopique

Le « *loading effect* » ou « *macroloading* » (Figure 5-4) caractérise la dépendance de la vitesse de gravure moyenne avec le taux de couverture du matériau à graver sur l'ensemble de la plaque. Les vitesses de gravure tendent à diminuer avec l'augmentation de la surface à graver. Ce phénomène est dû à la consommation des espèces réactives pendant le procédé de gravure qui est plus ou moins importante suivant le taux de couverture du matériau à graver sur la plaque 300 mm. Un moyen de minimiser les effets de macroloading est de travailler avec des flux de gaz élevés dans le réacteur.

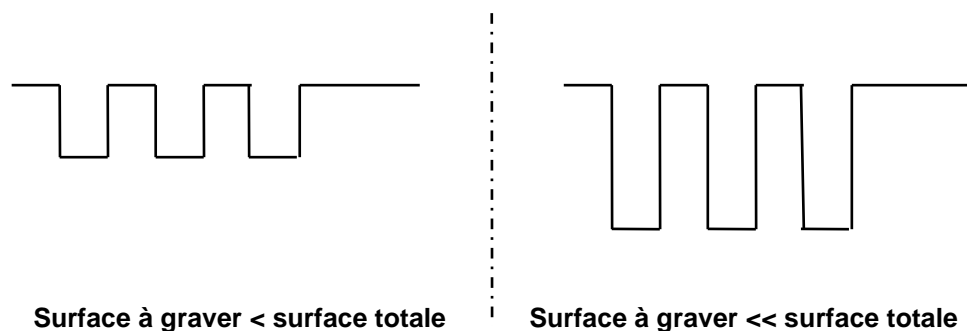


Figure 5-4 : Représentation schématique de phénomène de macroloading

5.2.1.2 L'uniformité microscopique

Des problèmes d'uniformité de gravure peuvent également apparaître selon la taille et la densité des motifs. Deux types d'effet peuvent survenir (Figure 5-5) :

∞ « **ARDE** » ou « **Aspect Ratio Dependent Etching** » : il s'agit de la dépendance de la vitesse de gravure avec le facteur d'aspect (AR) de la structure à graver. Ce terme a été introduit pour traduire la plus faible vitesse de gravure des structures ayant un rapport profondeur/largeur plus important. Cet effet est caractéristique d'une gravure limitée par le flux des espèces neutres réactives dans les structures ; la vitesse de gravure est alors fortement corrélée à l'angle solide de collection de ces neutres et donc fortement dépendante du facteur d'aspect des structures.

∞ « **microloading** » : désigne la dépendance localisée de la vitesse de gravure avec la proportion locale de matériau à graver exposé au plasma de gravure, à la différence du « *loading effect* » qui concerne la surface globale de l'échantillon (totalité de la surface de la plaque). C'est ainsi que des structures denses seront gravées moins rapidement que des structures isolées, même si elles présentent la même dimension.

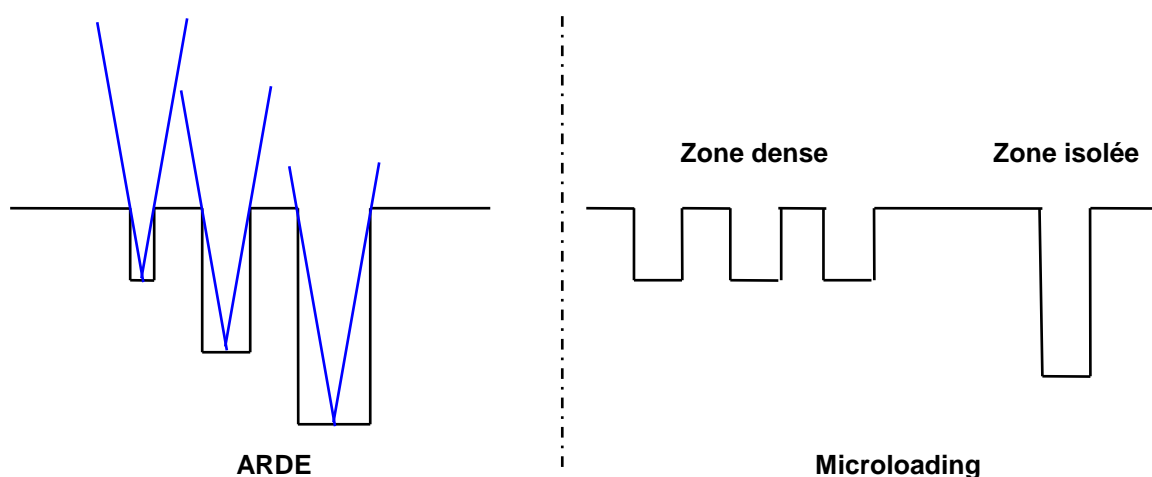


Figure 5-5 : Représentation schématique des phénomènes d'ARDE et de microloading

5.2.2 Les défauts des profils induits par la gravure

Pour la gravure de grille, un profil parfaitement anisotrope est requis afin d'assurer un bon contrôle dimensionnel (CD). En pratique, il est très difficile d'obtenir un tel profil et des déformations de profils sont souvent observées. Nous illustrons dans cette partie les différents types de déformations que l'on peut rencontrer dans la littérature^{5,6,7,8,9,10,11,12}.

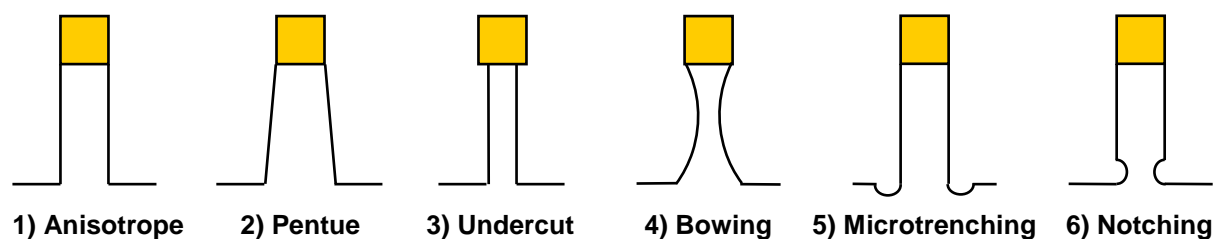


Figure 5-6 : Défauts de profil de gravure les plus fréquemment rencontrés en gravure par plasma

La forme du profil dépend souvent de la couche de passivation qui s'est formée sur les flancs :

- 1) Le profil anisotrope est le profil idéal. L'équilibre entre la gravure du matériau et la passivation des flancs est respecté.
- 2) L'apparition d'une pente dans le profil vient souvent de la formation d'une couche de passivation trop épaisse sur les flancs en cours de gravure. Cette pente peut, pour certaines applications, être intentionnelle⁵. Dans ce cas, l'introduction, par exemple, d'un gaz fluorocarbonée⁵ va permettre un dépôt épais sur les flancs du matériau à graver, favorisant ainsi une gravure en pente par effet de masquage.
- 3) - 4) La gravure sous le masque⁶ ou « *undercut* » et la gravure concave des flancs des structures⁷ ou « *bowing* » sont provoqués essentiellement par l'attaque chimique isotrope des espèces neutres réactives. Ces phénomènes sont caractéristiques d'une absence plus ou moins totale de la couche de passivation.
- 5) Le « *microtrenching* » est la gravure préférentielle aux pieds des structures. Elle est sans doute la conséquence d'un effet de charge : lors de la gravure, les surfaces isolantes peuvent se charger en présence du plasma conduisant à l'apparition d'un champ électrique à l'intérieur de la structure gravée⁸. Sous l'effet de ce champ, la trajectoire des ions est distordue et ces derniers viennent bombarder les flancs des motifs gravés et perturber le dépôt des couches de passivation.
- 6) Le « *notching* » est la gravure des flancs aux pieds des motifs, du fait de la présence d'effets de charges électrostatiques et du manque de passivation en bas de la couche^{9,10,11,12}. Il est souvent associé à l'étape de surgravure. Prenons l'exemple de la gravure du polysilicium avec arrêt sur oxyde : l'oxyde de grille, plus isolant que la grille en silicium, accumule des charges positives à sa surface qui dévient la trajectoire des ions aux pieds des motifs de la grille.

5.3 C : Microscopie électronique

5.3.1 Microscopie électronique à balayage

Pour déterminer les profils obtenus par la gravure, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB, ou SEM pour « Scanning Electron Microscopy »).

La microscopie électronique à balayage (MEB)^{13,14} est une technique permettant d'étudier la morphologie de motifs sub-micrométriques. Elle donne des informations sur les dimensions des structures observées et les épaisseurs des différentes couches d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est le suivant : Une source émet un faisceau d'électrons qui sont fortement accélérés (jusqu'à une énergie de 30 KeV dans notre cas). Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer. Lorsque ce faisceau électronique d'énergie pénètre dans l'échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Ces interactions conduisent globalement à plusieurs types d'émission dont **l'émission électronique secondaire** et **l'émission électronique rétrodiffusée** qui nous apportent un certain nombre d'informations sur l'échantillon.

∞ **L'émission d'électrons secondaires** possède une faible énergie (compris entre 0 et 50 eV). Celle-ci résulte soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par **des chocs inélastiques**, soit plus généralement de l'éjection d'électrons (principalement de valence) arrachés aux atomes par ionisation (Figure 5-7-a). De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. Dans le mode le plus courant, un détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons en une luminosité sur un écran de type télévision. En balayant la surface, on relève les variations de contraste qui donnent une image de la surface avec un effet de relief.

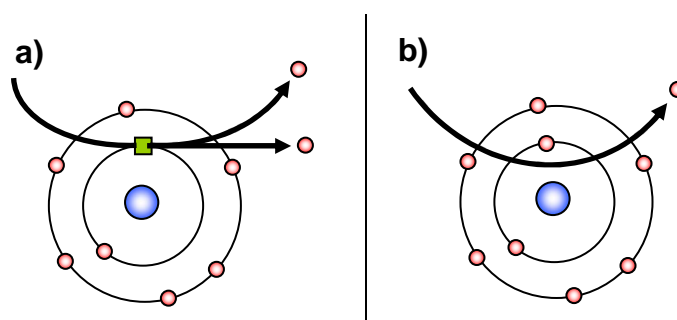


Figure 5-7 : Interaction électron-matière : a) électrons secondaires et b) électrons rétrodiffusés¹⁵

∞ **Les électrons rétrodiffusés** sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon **quasi élastique** avec les atomes de l'échantillon (Figure 5-7-b). Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement

faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre. Par contre, les images réalisées avec les électrons rétrodiffusés bénéficient du fait que ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, nous pouvons ainsi distinguer plus facilement les différents matériaux d'un empilement de grille.

Cette technique d'analyse possède un plus fort grossissement (jusqu'à fois 1 000 000 pour les MEB haute résolution) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique, avec une résolution latérale de l'ordre de 5 nm. Des observations réalisées en vue de dessus ou en section (après clivage) sont possibles : la première sert à analyser la surface de l'échantillon alors que la seconde renseigne sur la morphologie des profils après la gravure. Le MEB utilisé au cours de cette thèse est un HITACHI S5000.

5.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET ou TEM)

Le principe de base du MET^{16,17} (ou *TEM* ou anglais) consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles électromagnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Le MET permet une étude locale des matériaux allant de l'angström au micron. Grâce à cette technique, nous pouvons récolter des informations sur la cristallographie, l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de l'échantillon. Le MET utilisé au cours de cette thèse est un JEOL JEM2010 FEF équipé d'un filtre Omega.

L'imagerie filtrée en énergie (EFTEM)

☞ Principe

La perte d'énergie des électrons au cours du trajet à travers l'objet étudié, peut être analysée quantitativement afin de remonter à des informations chimiques, optiques, électroniques... En utilisant un dispositif de dispersion d'énergies équipé d'une fente, on peut acquérir une image à partir des électrons ayant perdus une certaine énergie E . Ce type d'image est appelée image filtrée en énergie (EFTEM).

Si E correspond à l'énergie nécessaire pour ioniser un atome d'un élément du matériau, alors il est possible de remonter à la répartition spatiale de cet élément. La perte en énergie des électrons est utilisée pour les éléments légers ($Z < 20$) et convient donc très bien pour le suivi de l'oxygène dans nos empilements de grille étudiés.

☞ Méthode

Pour obtenir la répartition spatiale de l'oxygène dans une multicouche, nous avons utilisé la méthode dite « des trois fenêtres »¹⁸ autour du seuil d'ionisation du niveau K de l'oxygène (532 eV). Pour cela, nous avons acquis trois images (nommées pre-edge 1, pre-edge 2 et post-edge) encadrant le seuil d'ionisation pour trois niveaux d'énergie associés (ΔE_1 , ΔE_2 et ΔE_3) (Figure 5-8).

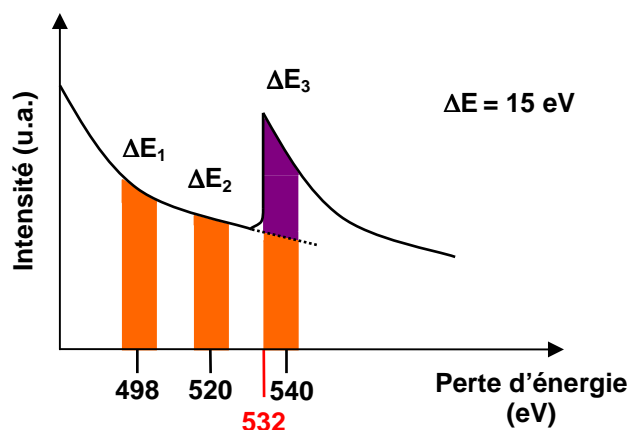


Figure 5-8 : Représentation schématique du seuil d'ionisation de l'oxygène illustrant la localisation approximative des fenêtres d'acquisition

La Figure 5-9 présente l'acquisition de ces trois images pour un échantillon polysilicium/TiN/W/HfO₂/Si (substrat).

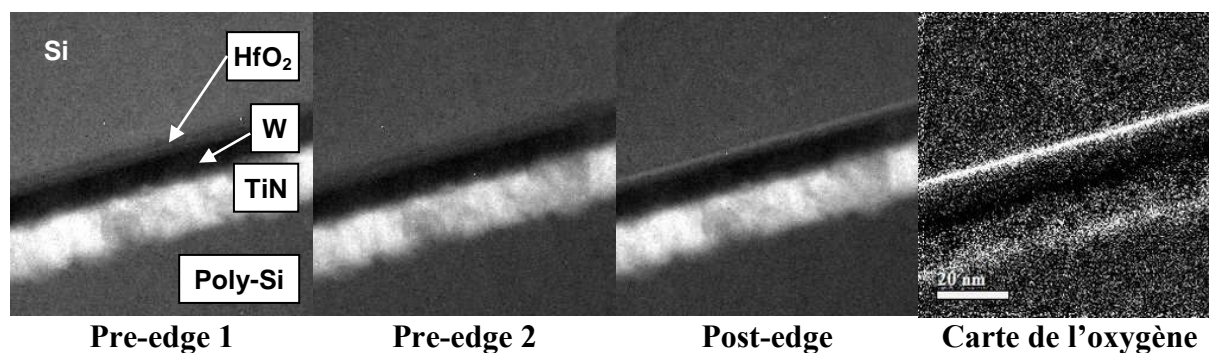


Figure 5-9 : Images EFTEM « pre-edge » et « post-edge » pour l'acquisition de la cartographie en oxygène de l'échantillon poly-Si/TiN/W/HfO₂. Sur la cartographie élémentaire de l'oxygène, la brillance est associée à la teneur en oxygène

L'acquisition des images avant le seuil d'ionisation sont utilisées pour déterminer le bruit de fond qui est ensuite soustrait à l'image « post-edge ». Le résultat qui en découle est l'obtention d'une cartographie de l'oxygène (Figure 5-9). La brillance correspond à la teneur en oxygène dans l'échantillon.

5.4 D : La spectrométrie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectron X, ou XPS (pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy), est une puissante technique d'analyse semi-quantitative de surface (~ 10 nm de profondeur). De plus, sa capacité à discriminer les différents environnements chimiques d'un élément la rend particulièrement bien adaptée à l'étude des interactions plasma-matériaux.

5.4.1 Principe de base

La technique XPS est basée sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'éjection d'électron d'un atome par l'absorption de photon. Dans la gamme d'énergie correspondant aux rayons X « mous » (entre 1 et 2 keV), il s'agit du principal processus d'interaction rayonnement-matière et les électrons photoémis (ou photoélectrons) proviennent principalement des niveaux de cœur de l'atome irradié. La formule d'Einstein relie l'énergie cinétique E_c du photoélectron à la fréquence ν de l'onde électromagnétique : $E_c = h\nu - W$, avec W le travail de sortie de l'électron, c'est-à-dire l'énergie de liaison de l'électron à l'atome (et h la constante de Planck). Le principe de l'analyse XPS consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis suite à l'irradiation d'un matériau par des photons X d'énergie connue, et ainsi à déterminer leur travail de sortie, qui est caractéristique d'un élément (les niveaux énergétiques de cœur étant toujours quantifiés dans un solide).

Les sources de rayons X typiquement utilisées en XPS émettent des photons autour de 1,5 keV qui pénètrent dans le solide sur plusieurs microns (Figure 5-10). Des photoélectrons (donc d'énergie $< 1,5$ keV) sont émis dans toutes les directions par les atomes du matériau étudié mais ils y subissent des collisions inélastiques.

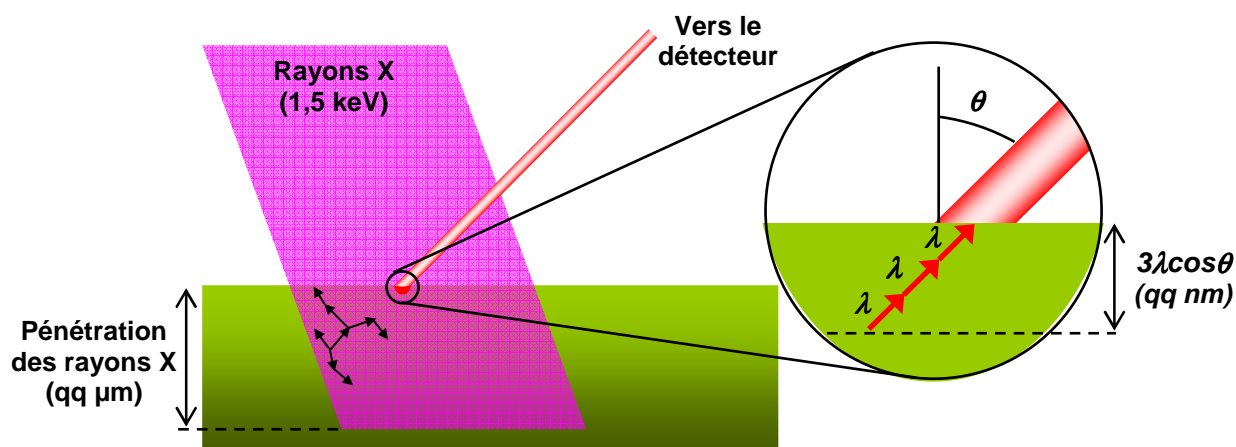


Figure 5-10 : Libre parcours moyen λ des photoélectrons et profondeur maximale analysée en XPS. Les flèches représentent la trajectoire des photoélectrons dans le matériau

Par conséquent, seul un faible pourcentage des photoélectrons émis par les atomes en surface de l'échantillon s'échappe et peut alors être détectée. On peut écrire la probabilité P qu'un photoélectron émis à une profondeur z sous la surface quitte le solide dans une

direction θ par rapport à la normale en définissant le libre parcours moyen λ du photoélectron :

$$P \propto \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos \theta}\right) \quad \text{Equation 5-1}$$

Par conséquent, on admet généralement que la profondeur maximale sondée en XPS correspond à $3\lambda \cos \theta$ (95 % du signal). Toutefois, il faut bien réaliser qu'avec un angle de détection à 45° par exemple, les 3/4 du signal proviennent d'une profondeur équivalente à un seul libre parcours moyen. Le libre parcours moyen d'un photoélectron dépend de son énergie ainsi que du matériau étudié mais est typiquement de l'ordre de grandeur du nm (inférieur à 10 nm), d'où la sensibilité de surface de la technique XPS.

5.4.2 Dispositif expérimental

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un analyseur XPS (Escalab 200i de Fisons/VG Scientific, modifié et décrit en détails par Bell *et al.*¹⁹) connecté par une chambre de transfert robotisée sous vide au réacteur de gravure DPS. Les plaques gravées peuvent donc être analysées sans remise à l'air (quasi *in-situ*) et donc sans modification des couches réactives. Le dispositif expérimental est montré sur la Figure 5-11. Il est constitué de deux sources de rayons X, d'un système de moteurs pas à pas pour déplacer les plaques de 200 mm, d'un analyseur hémisphérique d'électrons et d'un détecteur ; le tout sous ultravide ($\sim 10^{-10}$ Torr) dans une chambre avec blindage électromagnétique (nécessaire pour l'optique électrostatique du système de détection des électrons).

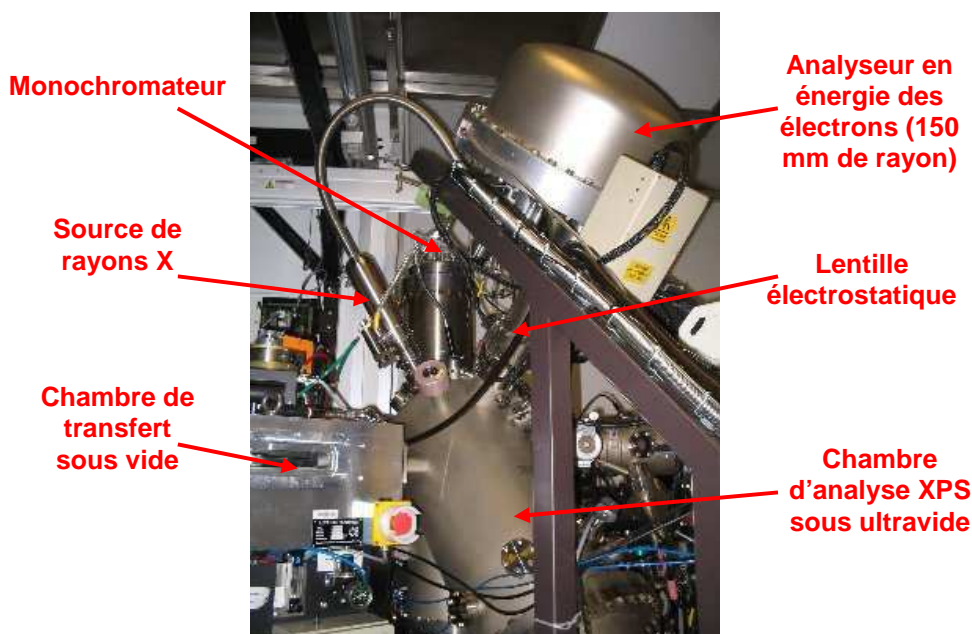


Figure 5-11 : L'analyseur XPS de plaques de 200 mm (le détecteur de photoélectrons n'est pas visible)

L'émission de rayons X est produite par le bombardement d'une anode métallique par des électrons suffisamment énergétiques (10-15 keV) pour arracher par collisions des électrons des couches profondes du métal (Al ou Mg). L'atome émet un photon X lorsqu'un

électron d'une couche externe comble la lacune créée. La raie principale $K\alpha_1$ de la source Mg a une énergie de 1253,6 eV mais son spectre d'émission est composé d'une multitude de raies moins intenses et plus énergétiques ($K\alpha_i$, $K\beta$) sur un fond continu de rayonnement de freinage. La seconde source X est une source Al $K\alpha$ (1486,6 eV), dont le faisceau est rendu monochromatique (et focalisé) par diffraction de Bragg sur des cristaux courbes (monochromateur sur la Figure 5-11).

Les électrons émis par l'échantillon sont analysés en énergie par un analyseur hémisphérique (angle de 45° entre l'entrée de l'analyseur et la surface). Ce type d'analyseur ne dirige vers sa fente de sortie (derrière laquelle est placée un détecteur compteur d'électrons de type channeltron) que les électrons correspondant à une énergie de passage $E_p (\pm \Delta E)$ donnée. Puisque la résolution ΔE est proportionnelle à E_p , on ne reconstitue pas un spectre XPS en balayant l'énergie de passage mais plutôt en balayant le potentiel retardateur d'une lentille électrostatique placée en amont de l'analyseur, de façon à enregistrer des spectres XPS à énergie de passage constante (fixée à 20 eV).

5.4.3 Interprétation des spectres

La Figure 5-12 montre le spectre XPS enregistré avec la source non-monochromatique Mg d'un échantillon de W 10 nm. Afin d'en interpréter les différentes contributions, il faut examiner les différents phénomènes se déroulant durant l'analyse XPS.

Nous avons déjà mentionné que l'effet principal de l'irradiation X du matériau était l'effet photoélectrique qui crée donc un atome (/ion) dans un état excité en lui arrachant un électron. Il existe en fait dans la plupart des cas (composés avec des électrons non appariés) deux états finaux possibles ayant des résultantes de spin différentes et les pics photoélectriques apparaissent donc sous forme de doublets (appelés multiplets de spin). Notons qu'en fonction de la résolution énergétique du système d'analyse, ces doublets ne sont pas forcément résolus (c'est le cas du doublet $Al2p$ avec notre XPS par exemple). Quoi qu'il en soit, l'état final excité se désexcite en transférant un électron d'un niveau supérieur à la place libre créée. L'énergie ainsi libérée donne lieu à différents processus²⁰ :

✎ émission de photons X par fluorescence ;

✎ apparition de **pics Auger** lorsque l'énergie est cédée à un autre électron des niveaux profonds (alors appelé électron Auger, et identifié par les 3 couches mises en jeu pour son émission, KLL ou LMM par exemple), qui peut ainsi être éventuellement détecté.

Les photoélectrons émis peuvent subir des collisions inélastiques avec les couches électroniques externes des atomes durant leur transport dans le solide, contribuant ainsi au **fond continu** du spectre (cf. Figure 5-12) ; mais aussi avec les électrons libres et ainsi exciter des plasmons de surface et de volume, ce qui provoque l'apparition de **pics de pertes d'énergie** associés au pic photoélectrique principal. Ces pics de pertes correspondent à des énergies plus faibles que l'énergie cinétique des photoélectrons du pic principal et apparaissent donc du côté des plus grandes énergies de liaison. En effet, on représente souvent un spectre XPS avec l'énergie de liaison en abscisse (c'est-à-dire en fait « $1253,6 \text{ eV} - E_c$ » pour une source Mg ou « $1486,6 \text{ eV} - E_c$ » pour une source Al, avec E_c l'énergie cinétique des électrons détectés en eV).

Notons qu'avec les sources de rayons X non monochromatiques, l'effet photoélectrique est également produit par les raies satellites ($K\alpha$, $K\beta$) de la source, de sorte

que chaque pic photoélectrique est accompagné de ses **pics satellites** (ou fantômes) à des énergies cinétiques supérieures (puisque les raies satellites de la source sont plus énergétiques). Ces pics apparaissent donc à des énergies de liaison inférieures sur un spectre XPS (voir Figure 5-12). Des tabulations permettent de les corriger.

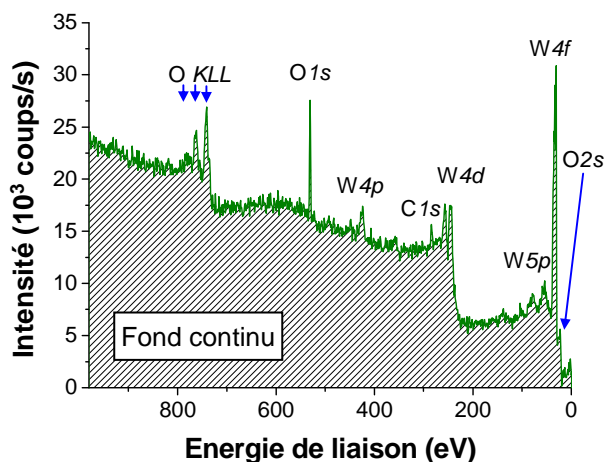


Figure 5-12 : Spectre XPS d'un échantillon de W 10 nm analysé avec la source Mg $K\alpha$ non monochromatique

Les « véritables » pics photoélectriques sont identifiables, et identifiés, par leur énergie de liaison. Celle-ci correspond en effet à la différence entre l'énergie de l'état final ionisé et celle de l'état initial, elle est donc caractéristique d'un élément et tabulée²¹. Notons toutefois que deux phénomènes peuvent conduire à un décalage global en énergie des spectres dans la pratique :

- ☞ Le fait que les énergies cinétiques soient mesurées par rapport au niveau de Fermi du spectromètre, et non par rapport au niveau d'énergie du vide (il faut donc prendre en compte le travail de sortie du spectromètre) ;

- ☞ Le fait qu'un potentiel de surface positif puisse se développer en surface des échantillons isolants suite à l'arrachage d'électrons, et ainsi « ralentir » les photoélectrons. Dans la pratique, on choisit donc souvent un pic comme référence d'énergie pour recalibrer tout le spectre ; il s'agit généralement du pic C 1s à 285 eV. Dans cette thèse nous avons également utilisé comme référence, quand le pic de carbone était mal défini, le pic Al 2p dans un environnement Al₂O₃ à 74,5 eV et le pic W 4f dans un environnement W métallique à 31,4 eV.

Enfin, la grande force de l'XPS vient du fait que l'énergie de liaison d'un électron de cœur est modifiée en fonction de l'environnement chimique de l'atome en question (en raison de la déformation des orbitales électroniques). Ce « déplacement chimique » comme on l'appelle, permet dans une certaine mesure une identification des liaisons chimiques en surface. Notons que les éléments H et He ne sont pas détectables par XPS puisqu'ils ne possèdent qu'une seule couche électronique (1s).

5.4.4 Analyse semi-quantitative des spectres XPS

Après soustraction du fond continu par la méthode semi-empirique de Shirley, chaque pic XPS est déconvolué en ses différentes composantes (correspondants aux différents environnements chimiques) en ajustant le spectre calculé au spectre enregistré. La forme de chaque composante est représentée par une combinaison de profil gaussien et lorentzien (~

profil de Voigt), et sa surface est proportionnelle à la concentration atomique de l'élément considéré (dans l'environnement chimique en question).

En effet, pour un échantillon homogène d'épaisseur infinie (grande devant la profondeur analysée), l'intensité I^∞ d'un pic XPS est proportionnelle à ²² :

$$I^\infty \propto N \cdot \sigma_{\text{Scof}} \cdot \lambda \cdot T \cdot \xi \quad \text{Equation 5-2}$$

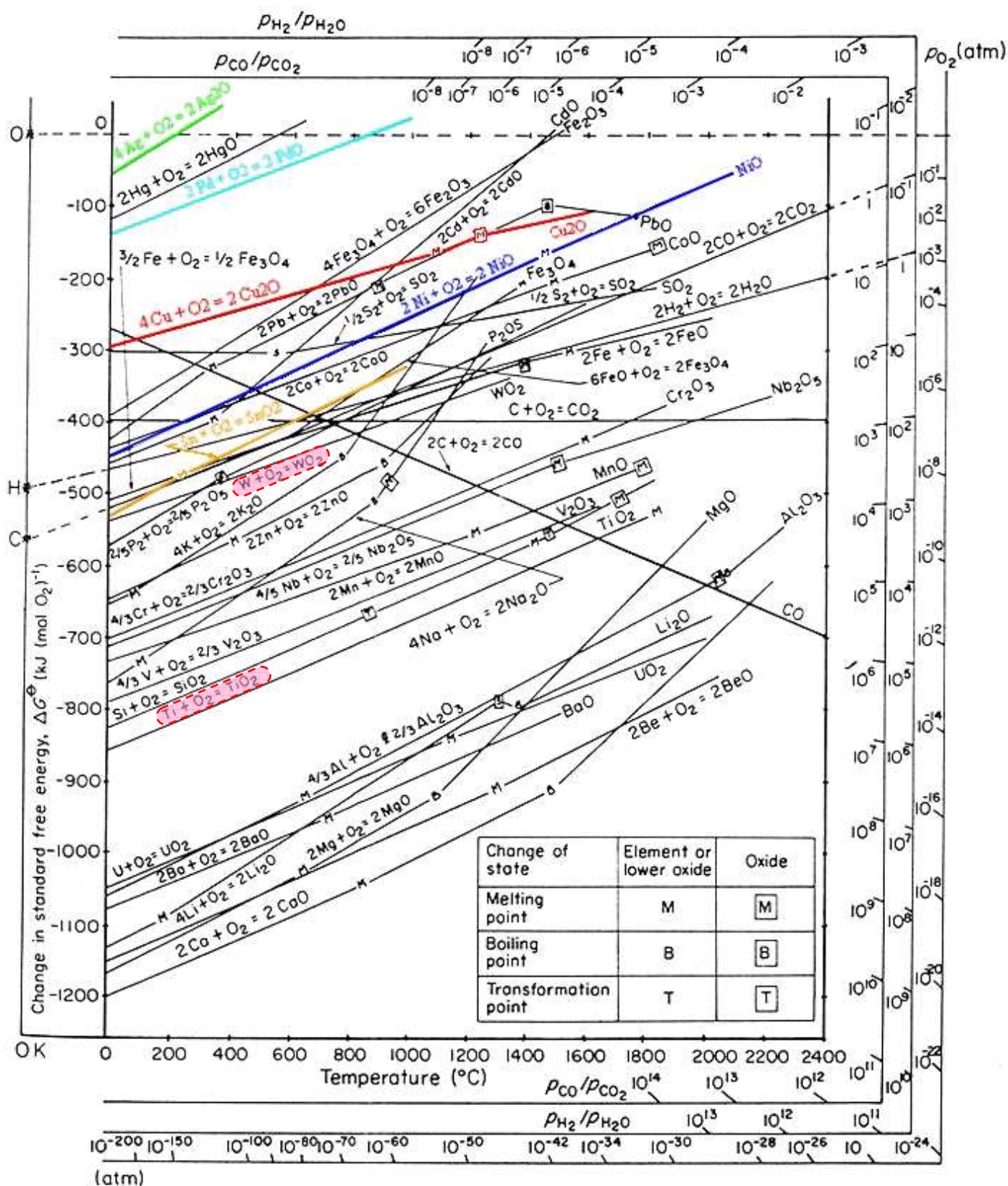
Avec N la densité volumique d'atome ; σ_{Scof} le facteur de Scofield (proportionnel à la section efficace différentielle de photoémission, grandeur tabulée²³, λ le libre parcours moyen des photoélectrons dans l'échantillon, T et ξ la fonction de transmission du spectromètre et l'efficacité du détecteur à l'énergie considéré, respectivement (fonctions connues pour un appareil XPS donné).

Les valeurs de λ ne sont cependant à priori pas connues. Pour estimer la concentration relative d'un élément A , on fait l'hypothèse que la variation de λ avec l'énergie cinétique E_c du photoélectron suit une loi en $E_c^{0,6}$. On peut alors calculer le pourcentage atomique C_A de A par :

$$C_A = \frac{\frac{I_A}{\sigma_A \cdot T_A \cdot \xi_A \cdot E_A^{0,6}}}{\sum_i \frac{I_i}{\sigma_i \cdot T_i \cdot \xi_i \cdot E_i^{0,6}}} \quad \text{Equation 5-3}$$

Où la sommation au dénominateur est effectuée sur tous les éléments i détectés. Néanmoins, ces concentrations ne sont précises qu'à 20-30 % près en raison de l'approximation faite sur les λ_i (et l'incertitude sur les facteurs de Scofield). Rappelons de plus que ce calcul suppose un échantillon homogène, et ne tient pas compte des éléments H et He.

5.5 E : Diagramme d'Ellingham²⁴



5.6 Bibliographie du chapitre

- ¹ M. Lieberman and A. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd Edition (Wiley-Interscience, 2005).
- ² M. Sobolewski, "Monitoring sheath voltages and ion energies in high-density plasmas using noninvasive radio-frequency current and voltage measurements", *Journal of Applied Physics* **95**, 4593 (2004).
- ³ A. Agarwal and M. Kushner, "Seasoning of plasma etching reactors: Ion energy distributions to walls and real-time and run-to-run control strategies", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **26**, 498 (2008).
- ⁴ S. Tinck, W. Boullart, and A. Bogaerts, "Simulation of an Ar/Cl₂ inductively coupled plasma : study of the effect of bias, power and pressure and comparison with experiments", *Journal of physics. D, Applied Physics* **41**, 065207 (2008).
- ⁵ N. Selamoglu, C. N. Bredbenner, T. A. Gliniecki *et al.*, "Tapered etching of aluminum with CHF₃/Cl₂/BCl₃ and its impact on step coverage of plasma-deposited silicon oxide from tetraethoxysilane", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **9**, 2530 (1991).
- ⁶ S. Deshmukh, J. Choi, M. Shen *et al.*, in *Challenges in metal gate etching for logic applications*, 2003.
- ⁷ G. Kokkoris, A. Tserepi, and E. Gogolides, "The potential of neutral beams for deep silicon nanostructure etching", *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 024004 (2008).
- ⁸ T. J. Dalton, J. C. Arnold, H. H. Sawin *et al.*, "Microtrench Formation in Polysilicon Plasma Etching over Thin Gate Oxide", *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 2395 (1993).
- ⁹ T. Kinoshita, M. Hane, and J. McVittie, in *Notching as an example of charging in uniform high density plasmas*, 1996 (AVS), p. 560.
- ¹⁰ C. Kim and Y. Kim, "Prevention method of a notching caused by surface charging in silicon reactive ion etching", *Journal of Micromechanics and Microengineering* **15**, 358 (2005).
- ¹¹ G. Hwang and K. Giapis, "On the origin of the notching effect during etching in uniform high density plasmas", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **15**, 70 (1997).
- ¹² J. Foucher, G. Cunge, L. Vallier *et al.*, "Design of notched gate processes in high density plasmas", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **20**, 2024 (2002).
- ¹³ C. Le Gressus, H. Paqueton, and J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement", *Techniques de l'ingénieur*, (2006).
- ¹⁴ J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Springer, 2002).
- ¹⁵ « Microscopie électronique à balayage », *Wikipédia l'encyclopédie libre*, http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage [page consultée le 28 octobre 2008].
- ¹⁶ F. Louchet, J.-L. Verger-Gaugry, J. Thibault-Desseaux *et al.*, "Microscopie électronique en transmission : Transmission conventionnelle et balayage en transmission", *Techniques de l'ingénieur*, (1988).

-
- ¹⁷ « Microscopie électronique en transmission », Wikipédia l'encyclopédie libre, http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_en_transmission [page consultée le 28 octobre 2008]
- ¹⁸ R. Unocic, P. Sarosi, and M. Mills, in EFTEM imaging of ultra fine scaled [gamma] precipitates in Ni-based superalloys, 2005, p. 50.
- ¹⁹ F. H. Bell, O. Joubert, and L. Vallier, "Polysilicon gate etching in high density plasmas. II. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of silicon trenches etched using a chlorine-based chemistry", Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **14**, 1796 (1996).
- ²⁰ T. Duc, "Analyse de surface par ESCA - Principes et instrumentations", Techniques de l'ingénieur **P2625**, (1998).
- ²¹ J. Moulder, W. Stickle, and P. Sobol, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy (P/N 624755)* (Perkin-Elmer, Physical Electronics Division, 1992).
- ²² T. Duc, "Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications", Techniques de l'ingénieur **P2626**, (1998).
- ²³ J. H. Scofield, "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **8**, 129 (1976).
- ²⁴ « Diagramme d'Ellingham », inséré dans un cours de l'école d'ingénieur de Trente (Italie) http://www.ing.unitn.it/~colombo/Connettori/CAPITOLI/Appendice_ossidazione.html [page consultée le 16 novembre 2008]